COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS, QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, 55.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

PUBLIÉS,

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835,

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS,

AVEC LE CONCOURS
DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE.

TOME DEUX CENT QUARANTE SIXIÈME.

DEUXIÈME PARTIE : AVRIL-JUIN 1958.

TABLES SEMESTRIELLES.

PARIS,
GAUTHIER-VILLARS, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE
Quai des Grands-Augustins, 55.

—

1958

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU MERCREDI 9 AVRIL 1958.

PRÉSIDENCE DE M. PAUL MONTEL.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** annonce à l'Académie le décès survenu à Paris, le 1er avril, de M. **Henri Hitier**, Correspondant pour la Section d'Économie rurale. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants en signe de deuil.

La notice nécrologique d'usage sera déposée en l'une des prochaines séances par M. **Maurice Lemoigne**.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Tentative de raccord entre l'équation de Heisenberg et l'équation de l'onde* u *en théorie de la double solution.* Note (*) de M. **Louis de Broglie**.

L'auteur cherche à rattacher à une équation non linéaire du type de Heisenberg, l'équation d'ondes non linéaire envisagée par la théorie de la double solution à l'aide d'une hypothèse faisant intervenir le milieu subquantique entièrement chaotique de MM. Bohm et Vigier.

Partons d'une équation de Heisenberg :

$$\mathrm{L}(u) + l^2 u^* \mathrm{A} u . u = 0, \tag{1}$$

où L est un opérateur linéaire qui dépend du type de corpuscule envisagé, l une constante et A un opérateur du type des α de Dirac, au besoin généralisés.

Pour être en accord avec la théorie de la double solution, il faudrait montrer que, du moins en dehors de la très petite région singulière où u a de très grandes valeurs, on retrouve l'équation admise par la théorie de la double solution sous sa forme non linéaire.

$$\mathrm{L}(u) + k^2 u + \mathrm{N}(u) = 0 \tag{2}$$

avec ici $\mathrm{N}(u) = l^2 u^* \mathrm{A} u . u$, k étant une constante dépendant de la masse

propre m_0 du corpuscule (par exemple, si L correspond à l'équation de Klein-Gordon, on aura $k = m_0 c/\hbar$).

Or il paraît difficile de passer de (1) à (2) et cela m'a amené à envisager le problème d'une manière un peu différente qui paraît très intéressante. Pour le faire, nous allons supposer que, dans la fonction d'onde figurant dans l'équation de Heisenberg, nous devons comprendre non seulement la fonction d'onde u du corpuscule considéré, mais aussi la fonction d'onde U_0 entièrement chaotique qui doit caractériser le milieu « subquantique » imaginé par MM. Bohm et Vigier. Nous écrirons donc à la place de (1) :

$$\text{(3)} \qquad L(U) + l^2 U^* A U . U = 0,$$

avec $U = U_0 + u$ où $u = u_0 + v$ est la fonction d'onde de la double solution. Dans la description du milieu subquantique proposée par M. Vigier et ses collaborateurs, U_0 serait la fonction d'onde entièrement chaotique qui décrirait l'ensemble des « cellules » de ce milieu, chaque cellule comprenant sans doute une petite région singulière centrale et constituant ainsi un corpuscule « caché » dans ce que nous appelons le « vide ». La fonction u_0 serait la fonction d'onde de celle de ces cellules subquantiques qui « émergeant » au niveau microphysique, constituerait le corpuscule observable et organiserait tout autour d'elle dans le milieu support une onde v cohérente avec u_0. L'équation (3) peut s'écrire :

$$\text{(4)} \qquad \begin{aligned} L(U_0) + L(u) &+ l^2 [U_0^* A U_0 + U_0^* A u + u^* A U_0 + u^* A u] U_0 \\ &+ l^2 [U_0^* A U_0 + U_0^* A u + u^* A U_0 + u^* A u]\, u = 0. \end{aligned}$$

Il paraît naturel de diviser cette équation en deux parties séparées

$$\text{(5)} \qquad L(U_0) + l^2 [U_0^* A U_0 + U_0^* A u + u^* A U_0 + u^* A u] U_0 = 0$$

$$\text{(6)} \qquad L(u) + l^2 [U_0^* A U_0 + U_0^* A u + u^* A U_0 + u^* A u]\, u = 0.$$

On peut alors considérer l'équation (5) comme réglant l'évolution de U_0 dans le milieu subquantique et l'équation (6) comme réglant l'évolution de u au niveau microphysique.

Or il semble légitime de négliger l'action de u sur l'évolution de U_0, c'est-à-dire de négliger les termes en u dans l'équation (5) qui se réduit alors à

$$\text{(7)} \qquad L(U_0) + l^2 U_0^* A U_0 . U_0 = 0.$$

Telle serait l'équation d'ondes du milieu subquantique valable à l'intérieur de toutes les « cellules » qui n'auraient aucun lien de cohérence entre elles de sorte que U_0 serait entièrement chaotique.

En ce qui concerne (6) qui doit être l'équation d'évolution de l'onde cohérente u au niveau microphysique, nous pouvons supposer que les termes en U_0 et U_0^*, qui sont chaotiques et très rapidement variables dans l'espace, doivent être remplacés par leurs valeurs moyennes. De plus, en raison même du caractère

chaotique de U_0 et de U_0^*, on doit pouvoir considérer que les valeurs moyennes $\overline{U_0^* A u}$ et $\overline{u^* A U_0}$ sont nulles, ce qui permet d'écrire (5) sous la forme

$$L(u) + l^2 \overline{U_0^* A U_0}\, u + l^2 u^* A u . u = 0, \qquad \text{avec} \quad U_0^* A U_0 \neq 0 \tag{8}$$

ou encore

$$L(u) + k^2 u + l^2 u^* A u . u = 0 \tag{9}$$

en posant

$$k^2 = l^2 \overline{U_0^* A U_0}. \tag{10}$$

Finalement, nous avons bien passé ainsi de l'équation (3) qui est du type (1) à l'équation (9) qui est du type (2), comme cela paraissait souhaitable.

Les résultats précédents suggèrent les remarques suivantes :

1° La formule (10), où k s'exprime en fonction de m_0, détermine la masse propre du corpuscule à partir d'une valeur moyenne prise sur l'onde chaotique U_0 correspondante du milieu subquantique. Cette conséquence présente une certaine analogie avec le calcul de la masse dans la théorie de Heisenberg, théorie d'ailleurs très différente de celle-ci notamment parce qu'elle n'admet pas la localisation des corpuscules.

2° L'hypothèse que u_0 est la partie de U_0 qui a « émergé » au niveau microphysique observable en organisant l'onde v dans l'espace environnant pourrait permettre de préciser les relations entre le milieu subquantique et le niveau microphysique observable.

On pourrait naturellement chercher à étendre les considérations précédentes à des équations de Heisenberg autres que (1).

(*) Séance du 31 mars 1958.

HYDRAULIQUE. — *Intégration graphique appliquée à l'étude des réservoirs d'air des stations de pompage.* Note (*) de M. **Léopold Escande**.

L'équation obtenue en considérant les oscillations en masse peut être intégrée graphiquement par la construction des normales successives suivant une méthode résumée dans cette Note.

Appelons Q_0 et Ω_0 le débit de la conduite et le volume de l'air dans le régime permanent initial, Q et Ω leurs valeurs à l'instant t, et posons

$$\alpha = Q'^2 = \left(\frac{Q}{Q_0}\right)^2, \qquad \Omega' = \frac{\Omega}{\Omega_0}.$$

Première phase du mouvement. — L'équation à intégrer s'écrit

$$\frac{d\alpha}{d\Omega'} = -Y'_0 + \frac{H'_0}{\Omega'} - P'_0\,\alpha, \qquad \text{avec} \quad H'_0 = P'_0 + Y'_0$$

Fig. 1

Fig. 3

Fig. 2

et les conditions initiales

$$\Omega' = 1, \qquad \alpha = 1 \qquad \text{et donc} \quad \frac{d\alpha}{d\Omega'} = 0.$$

La pression H de l'air dans le réservoir à l'instant t est donnée à partir de sa valeur initiale H_0 par la relation

$$H = \frac{H_0}{\Omega'} = H'\Delta, \qquad \text{avec} \quad H' = \frac{H'_0}{\Omega'},$$

Δ désignant une constante connue.

Le rayon de courbure de la courbe (Ω', α) au point initial $M_0(\Omega' = \alpha = 1)$ où la tangente est horizontale a pour valeur $1/H'_0$ et l'on peut donc (*fig.* 1) tracer le départ de la courbe, supposée confondue avec son cercle de courbure.

La construction de la normale en un point quelconque M de la courbe peut être faite aisément.

On trace l'hyperbole Γ, d'abscisse Ω', d'ordonnée $Y'_0 - (H'_0/\Omega')$.

On trace la droite OD' définie par le point $D'(\Omega' = -P'_0, \alpha = 1)$.

La verticale de M perce l'hyperbole Γ au point U d'ordonnée $Y'_0 - (H'_0/\Omega')$.

L'horizontale de M perce la droite OD' donnant les valeurs de $P'_0\alpha$ en fonction de α en un point N'' qui fournit ainsi $P'_0\alpha = N'N''$.

On rappelle U horizontalement en R sur l'axe des α ; on porte verticalement vers le haut le vecteur RS égal à la valeur de $P'_0\alpha$ qui vient d'être déterminée : $RS = N'N''$.

L'ordonnée de S est donc

$$Y'_0 - \frac{H'_0}{\Omega'} + P'_0\alpha.$$

La pente de la droite qui joint S au point E d'abscisse 1 sur l'axe $O\Omega'$ est bien :

$$-\frac{\overline{OS}}{1} = -\left[Y'_0 - \frac{H'_0}{\Omega'} + P'_0\alpha\right] = \frac{d\alpha}{d\Omega'}.$$

La tangente en M est donc parallèle à SE, ce qui définit la normale MN en M. Celle-ci coupe la normale précédente en un point N qui est le centre de courbure en M.

On peut alors tracer un élément du cercle de courbure en M à la courbe et continuer ainsi de proche en proche (*fig.* 2).

On s'arrête au moment où la courbe C donnant α en fonction de Ω' atteint l'axe des abscisses. α est alors nul et la première phase du mouvement est terminée : Ω' a atteint sa valeur la plus forte Ω'_1.

H' est fournie par les ordonnées de l'hyperbole Γ', d'équation $H' = (H'_0/\Omega')$, H' est minimum pour $\alpha = 0$ et égal à $H'_1 = (H'_0/\Omega'_1)$.

Deuxième phase du mouvement. — L'équation à intégrer devient :

$$\frac{d\alpha}{d\Omega'} = -Y'_0 + \frac{H'_0}{\Omega'} + P'_0\alpha,$$

avec les conditions initiales :

$$\text{point } M_1(\Omega' = \Omega'_1,\ \alpha = 0).$$

La construction s'effectue suivant les mêmes principes que pour la première phase comme le montre la figure 3.

Quand α reprend la valeur zéro, Ω' passe par un minimum absolu Ω'_2, auquel correspond la pression maximum donnée, en grandeur relative, par

$$H'_2 = \frac{H'_0}{\Omega'_2}.$$

(*) Séance du 31 mars 1958.

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Commélinacées. Développement de l'embryon chez le* Commelina communis *L.* Note (*) de M. **René Souèges**.

L'embryon du *Commelina communis* se rapporte au type embryonomique fondamental du *Muscari comosum* L. La tétrade est en A_1 ; ses deux cellules supérieures produisent le cotylédon ; ses deux cellules inférieures engendrent des secteurs qui impriment à la construction des corps des caractéristiques vraiment essentielles.

Deux problèmes se posent au sujet des Commélinacées : le premier se rapporte à la véritable place qu'il convient d'assigner à la famille parmi les Monocotylédones, le deuxième à l'origine terminale ou latérale du cotylédon.

La plupart des systématiciens rangent les Commélinacées dans l'alliance des Liliales puisqu'elles répondent à la composition florale de ce groupe où la fleur des Monocotylédones atteint son développement le plus complet et le plus régulier. Les Commélinacées prendraient place entre les Liliacées et les Joncacées. D'autres auteurs les rattachent à une autre alliance, celle des Énanthioblastées, différant surtout de la précédente par la présence d'un ovule orthotrope. Tout le monde se trouve d'accord néanmoins pour reconnaître que les Commélinacées forment un groupe assez isolé qui n'offre de parentés étroites avec aucune autre famille.

Pour ce qui est de l'origine du cotylédon, certains travaux récents [Barbara Haccius, 1952 ([1]) ; Éva Baude, 1956 ([2])], ont repris et développé l'opinion déjà ancienne selon laquelle le cotylédon et le point végétatif de la tige (*pvt*) se différencieraient, chez les Commélinacées comme chez les Hydrocharitacées, *à côté* l'un de l'autre, aux dépens de cellules du segment terminal du proembryon, alors que, comme il est admis pour les Monocotylédones en général, le segment terminal donne tout entier le cotylédon, le point végétatif de la tige prenant naissance *au-dessous*, aux dépens du segment subterminal. Il y aurait là une opposition d'homo-

logies lourde de conséquences pour la phylogénie des Monocotylédones et, tout particulièrement, pour les rapports entre Monocotylédones et Dicotylédones.

Le développement de l'embryon chez les Comméliacées n'a jamais fait l'objet de recherches rigoureusement complètes. A. Gravis en 1898 ([3]) a fait mention des quelques observations qui avaient été publiées avant lui. On peut retenir celles de W. Hofmeister (1861) ([4]) et de H. de Solms-Laubach (1878) ([5]) auxquelles nous ajouterons celles parues postérieurement de K. Süssenguth (1921) ([6]) et de K. L. Murthy (1938) ([7]).

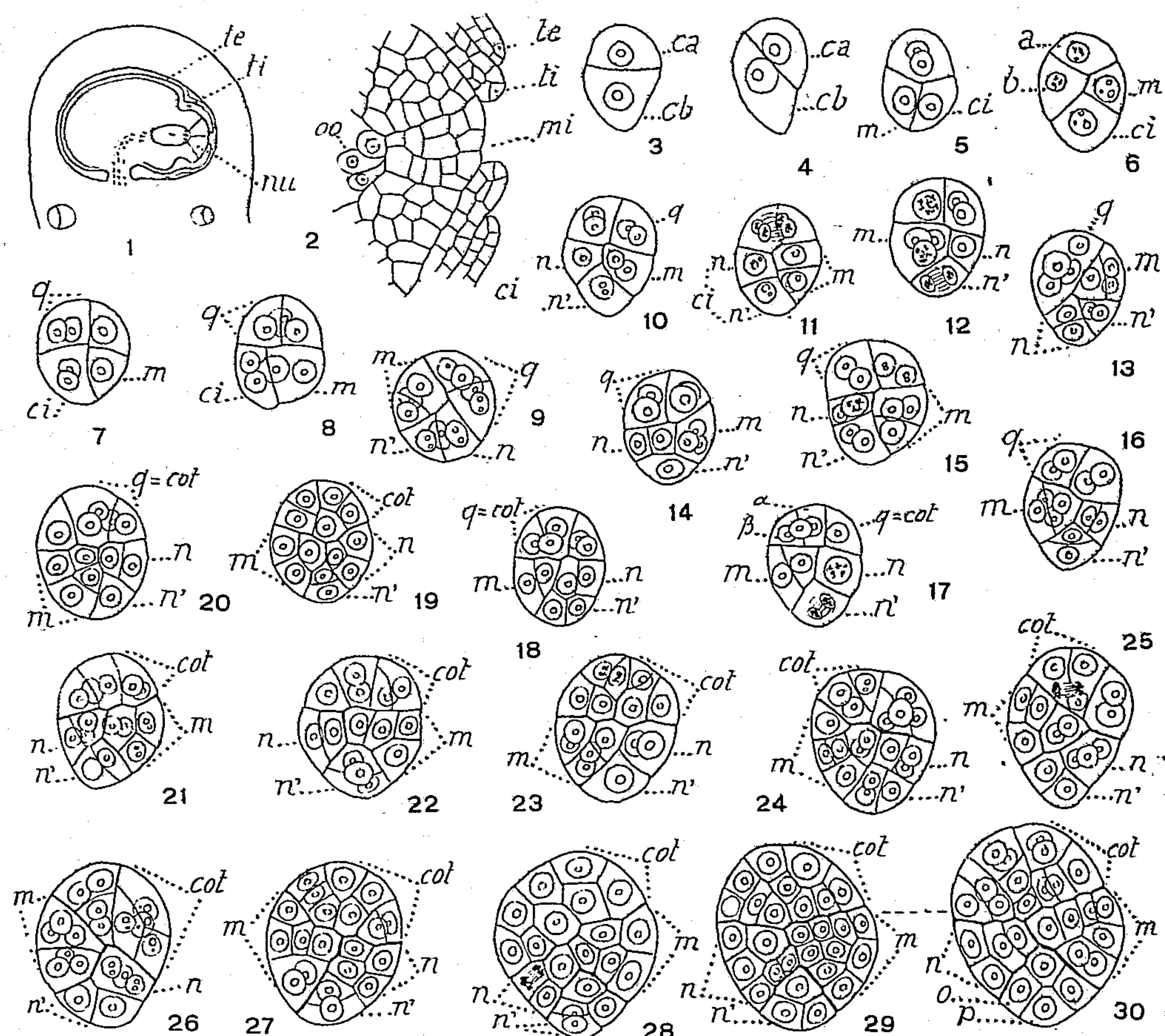


Fig. 1 à 30. — *Commelina communis* L. — Développement des stades proembryonnaires, *nu*, nucelle; *te*, tégument externe de l'ovule; *ti*, tégument interne; *mi*, micropyle; *ca* et *cb*, cellules apicale et basale du proembryon bicellulaire; *a* et *b*, cellules supérieures de la tétrade; *m* et *ci*, cellules inférieures de la tétrade, filles de *cb*; *q*, quadrants ou cotylédon, *cot*; *n* et *n'*, cellules-filles de *ci*; *o* et *p*, cellules-filles de *n'*. En 29 et 30, deux coupes voisines d'un même proembryon. G = 320; 160 pour 2; 86 pour 1.

Chez les Énanthioblastées, l'ovule serait orthotrope; chez les Commélinacées, certains le disent orthotrope, d'autres anatrope. Chez le *Commelina communis*, comme le montre la figure 1, il serait nettement *semi-*

anatrope, l'axe du sac faisant avec l'axe d'insertion de l'ovule un angle de 90° environ. Étant données ces variations, il serait sage d'admettre avec R. Wettstein ([8]) que, chez les Énanthioblastées, l'ovule est *atrope*, c'est-à-dire sans direction. La figure 2 montre le détail de l'extrémité micropylaire; après la fécondation, les bords des téguments arrivent à se souder et à donner naissance à une cupule ou calotte résistante connue sous le nom d'*embryotège*.

La première paroi de segmentation dans l'oospore est transversale (*fig.* 3) ou assez fortement inclinée (*fig.* 4); cette inclinaison se retrouve plus tard plus ou moins accentuée (*fig.* 6, 9, 13, 25, 26, 28) et peut aider à comprendre les vrais rapports de position que prendront le cotylédon et le point végétatif de la tige. Dans les deux blastomères *ca* et *cb* du proembryon bicellulaire, les cloisons sont normales à la première parois verticale, dans le cas de la figure 3, obliques dans le cas de la figure 4; elles donnent naissance aux tétrades de la catégorie en A_1, reproduites en 5 et 6. Les deux cellules supérieures de la tétrade, par segmentations encore normales aux précédentes, produisent quatre quadrants groupés dans un même plan (*fig.* 7 à 16); en 9 et 16, ils sont disposés sur un plan incliné.

Les quatre quadrants, à la génération suivante, se segmentent, en règle très générale, par parois anticlines à direction verticale (*fig.* 17, 18, 20, 21) ou horizontale (*fig.* 23, 24 à gauche), rarement périclines (*fig.* 19, peut-être *fig.* 24, 26, à droite). Il ne se constitue pas régulièrement d'octants en deux étages de quatre. Les segmentations se succèdent d'une manière qu'il est difficile de définir; elles aboutissent à la formation d'un corps semi-sphérique (*fig.* 35, 38) qui devient le cotylédon tel qu'il apparaît en 50.

Les deux blastomères inférieurs de la tétrade, *m* et *ci*, se partagent à leur tour par cloisons normales aux précédentes presque en même temps que les deux cellules supérieures, faisant ainsi apparaître un proembryon nettement octocellulaire (*fig.* 10); mais elle se divisent plus tôt généralement et deux éléments se séparent ainsi nettement, aux dépens de *ci*, *n* et *n'*, avant constitution définitive des quadrants (*fig.* 8, 10, 11). De la sorte, se différencient, aux dépens de *m*, de *n* et de *n'*, trois groupements cellulaires qui sont comme des secteurs assez bien séparables à la vue, dans lesquels on peut se faire une idée plus ou moins satisfaisante de la marche de la segmentation. Les divisions dans leur intérieur sont certainement variables et paraissent toujours telles étant donné l'orientation inconstante du corps embryonnaire dans la cavité du sac, sa forme subsphérique et la difficulté d'obtenir, dans tous les cas, des coupes rigoureusement axiales intéressant le plan méridien de symétrie.

Dans les figures 10 à 16, *m* passe à l'état tétracellulaire, pendant que *n* et *n'* ne paraissent pas totaliser le même nombre de cellules. Dans les coupes suivantes, 18 à 30, on peut aisément se rendre compte de la marche de la segmentation dans les trois secteurs; en général, dans les trois cas, il se formerait tout d'abord des parois périclines, rarement anticlines (*fig.* 23, 26, 27 en *m*).

En 30, commence à apparaître la dépression latérale marquant la séparation du cotylédon et du secteur *m*, aux dépens duquel va se différencier le *pvt*. En 31, 33, puis en 34, 35, 36, le phénomène est plus sensible; au centre du secteur *m*, se différencient des éléments serrés, de petites dimensions, très chromatiques, qui constituent le primordium du *pvt*, tandis que les parties extérieures du segment donnent la lèvre inférieure de la gaine cotylédonaire (*fig.* 34 à 36). Dans la figure 39, qui représente, vue de face, l'ouverture de la gaine, on peut se rendre compte de la part que prend le secteur *m* à la construction de cette gaine.

Le secteur *n*, dont on peut suivre le développement dans les figures 31 à 38, contribue à la formation de la portion latérale supérieure de l'hypocotyle, que ne produit pas *m*.

Pendant ce temps, *n'* se décompose en deux autres secteurs, *o* et *p* (*fig.* 34 à 38), *o* engendrant la partie latérale inférieure de l'hypocotyle, en face encore de *m*, et, selon toute vraisemblance, les *iec*, par différenciation de ses éléments les plus profonds; *p* produit la coiffe avec ses initiales. Dans les figures 39 et 41, où la fente cotylédonaire se présente de face, on peut voir les parts que prennent *o* et *p* à la construction de l'extrémité radiculaire. Celle-ci est en train de s'organiser définitivement en 43, 45, 47, 49. Cette organisation se trouve conforme à celle que Ch. Flahault, en 1878 ([9]), a décrite chez le *Commelina tuberosa* L., dans la racine en voie de croissance.

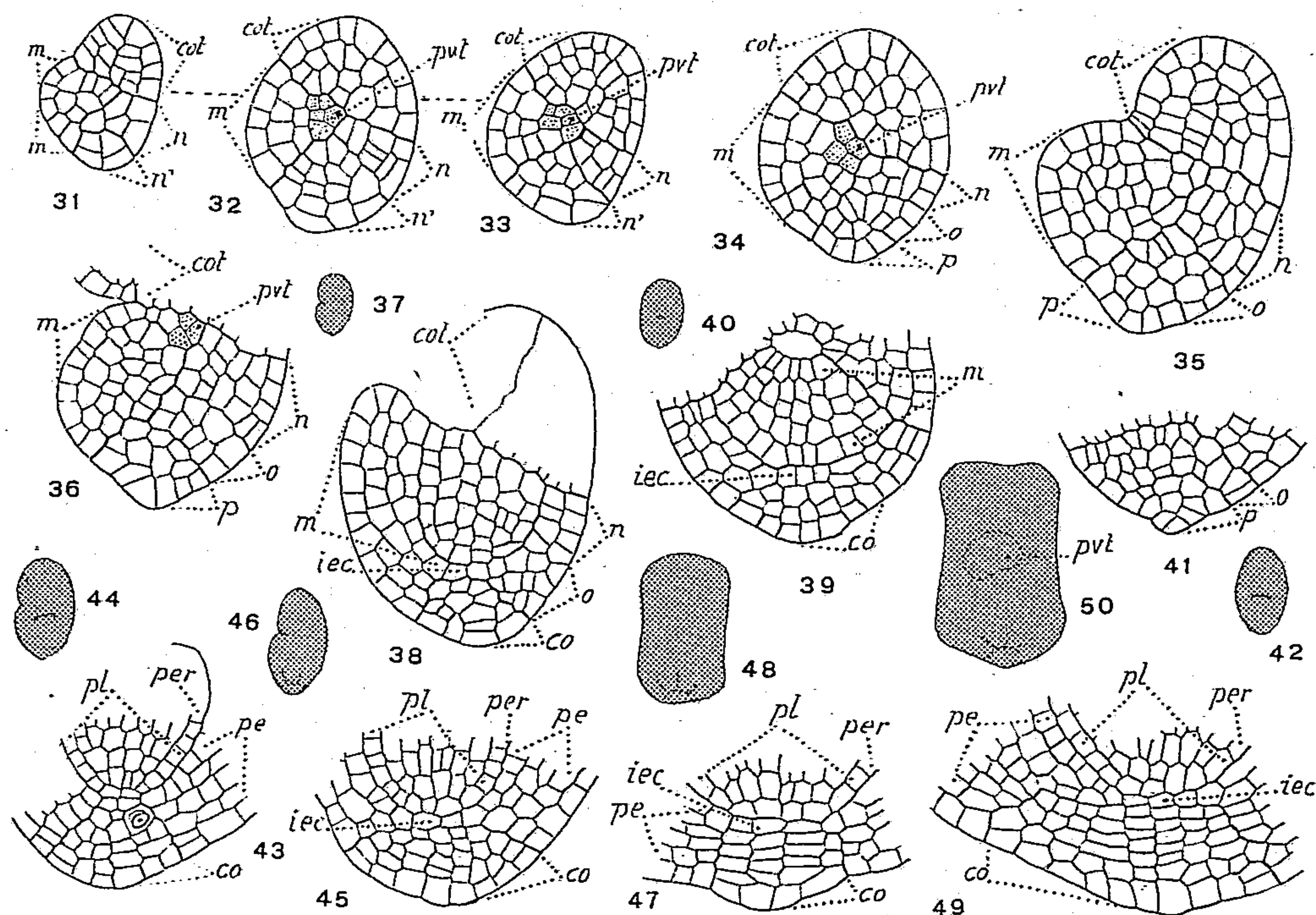


Fig. 31 à 50. — *Commelina communis* L. — Les derniers stades du développement de l'embryon. *m*, *n*, *n'*, *o*, *p*, secteurs du corps produits par les blastomères, *m*, *n*, *n'*, *o* et *p* du proembryon; *pvt*, point végétatif de la tige; *cot*, cotylédon; *pl*, plérone; *pe*, périblème; *per*, péricyclique; *iec*, initiale de l'écorce de la racine; *co*, coiffe. En 31, 32 et 33, trois coupes voisines d'un même embryon; en 37, 40, 42, 44, 46, 48, 50, schémas des formes d'où sont tirés les détails des figures 36, 39, 41, 43, 45, 47, 49. G = 160; 32 pour les schémas.

Ces observations, quoique limitées à une seule espèce, nous permettent de tirer les conclusions suivantes :

1° Les lois du développement de l'embryon, chez le *Commelina communis*, semblent se rapprocher étroitement de celles qui ont été établies au sujet des Liliacées et particulièrement au sujet de l'*Allium ursinum* L.; dans les deux cas, *ca* produit des quadrants qui se disposent dans un plan horizontal, qui prennent des cloisons anticlines s'opposant à la séparation d'octants en deux étages et qui, finalement, donnent naissance au cotylédon; d'autre part, *cb* engendre toutes les autres parties de la plante; il n'y a pas de suspenseur. Ce sont là les données de la loi des destinées qui

servent à définir le type embryonomique du *Muscaris comosum* L., et c'est évidemment à ce type que doit être rapporté l'embryon du *Commelina communis*. Mais il y a des différences importantes, qu'il est nécessaire de faire intervenir : la tétrade, chez le *Commelina*, est en A_1 et non en A_2 ; les deux cellules inférieures, *m* et *ci*, qui la composent sont juxtaposées et non superposées; les parois, dans leur intérieur sont obliques et non horizontales parallèles, de sorte que, à la séparation en étages des cellules-filles engendrées, se substitue la formation des secteurs, *m*, *n*, *o* et *p* : $m + n + o$, engendrant $pct + phy + icc + iec$ et *p*, la coiffe. Ces différences, vraiment essentielles, nous font l'obligation d'élever au rang de sous-archétype, le type embryonomique du *Commelina*.

2° Il faut reconnaître que les idées, relatives à l'origine du cotylédon chez certaines Monocotylédones, soutenues par Barbara Haccius au sujet de l'*Ottelia alismoides* (L.) Pers. et par Éva Baude au sujet du *Stratiotes aloides* L., à l'appui desquelles ont été invoquées les observations de H. de Solms Laubach et de K. Süssenguth, ne s'appliquent certainement pas à toutes les Commélinacées et ne peuvent avoir la grande portée que leurs auteurs tendraient à leur attribuer.

(*) Séance du 31 mars 1958.

(1) Barbara Haccius, *Planta*, 40, 1952, p. 443-460.

(2) Éva Baude, *Planta*, 46, 1956, p. 649-671.

(3) A. Gravis, *Recherches anatomiques et physiologiques sur le* Tradescantia virginica *L.*, Hayez, Bruxelles, 1898.

(4) W. Hofmeister, *Abh. Kön. Sachs Ges. Wiss.*, 7, 1861, p. 629-760.

(5) H. Graf. zu Solms-Laubach, *Bot. Zeitung*. 36, 1878, p. 65-81.

(6) K. Süssenguth, *Beih. z. Bot. Zentralbl.*, Abt. II, 38, 1921, p. 1-70.

(7) K. L. Murthy, *J. Indian. Bot. Soc.*, 17, 1938, p. 101-116.

(8) R. Wettstein, *Handbuch d. systematischen Bot.*, Leipzig und Wien, 1935.

(9) Ch. Flahault, *Ann. Sc. nat. Bot.*, 6e série, 6, 1878.

(10) R. Souèges, *Ann. Sc. nat. Bot.*, 2e série, 15, 1954, p. 1-20.

TOXICOLOGIE. — *Microdosage du mercure dans les milieux biologiques.*

Note (*) de MM. **René Fabre, René Truhaut** et **Claude Boudène.**

Après destruction sulfoperhydronitropermanganique conduite sous reflux, précipitation du mercure par le sulfate stanneux sulfurique, puis isolement spécifique par entraînement en vapeur d'eau et captation dans une liqueur sulfopermanganique. Dosage par titrimétrie avec la di-β-naphtylthiocarbazone. Sensibilité 0,05 μg en valeur absolue.

Malgré de très nombreux travaux, il n'existe pas de méthode vraiment satisfaisante pour doser avec précision des traces de mercure dans les

milieux biologiques. Les principales raisons en sont l'extrême volatilité du métal et les limites de spécificité des réactions utilisées.

Nous pensons avoir résolu ces difficultés dans la méthode que nous proposons, qui comporte trois phases essentielles.

1. *Destruction de la matière organique.* — Elle est conduite à reflux, de façon à éviter toute perte de mercure :

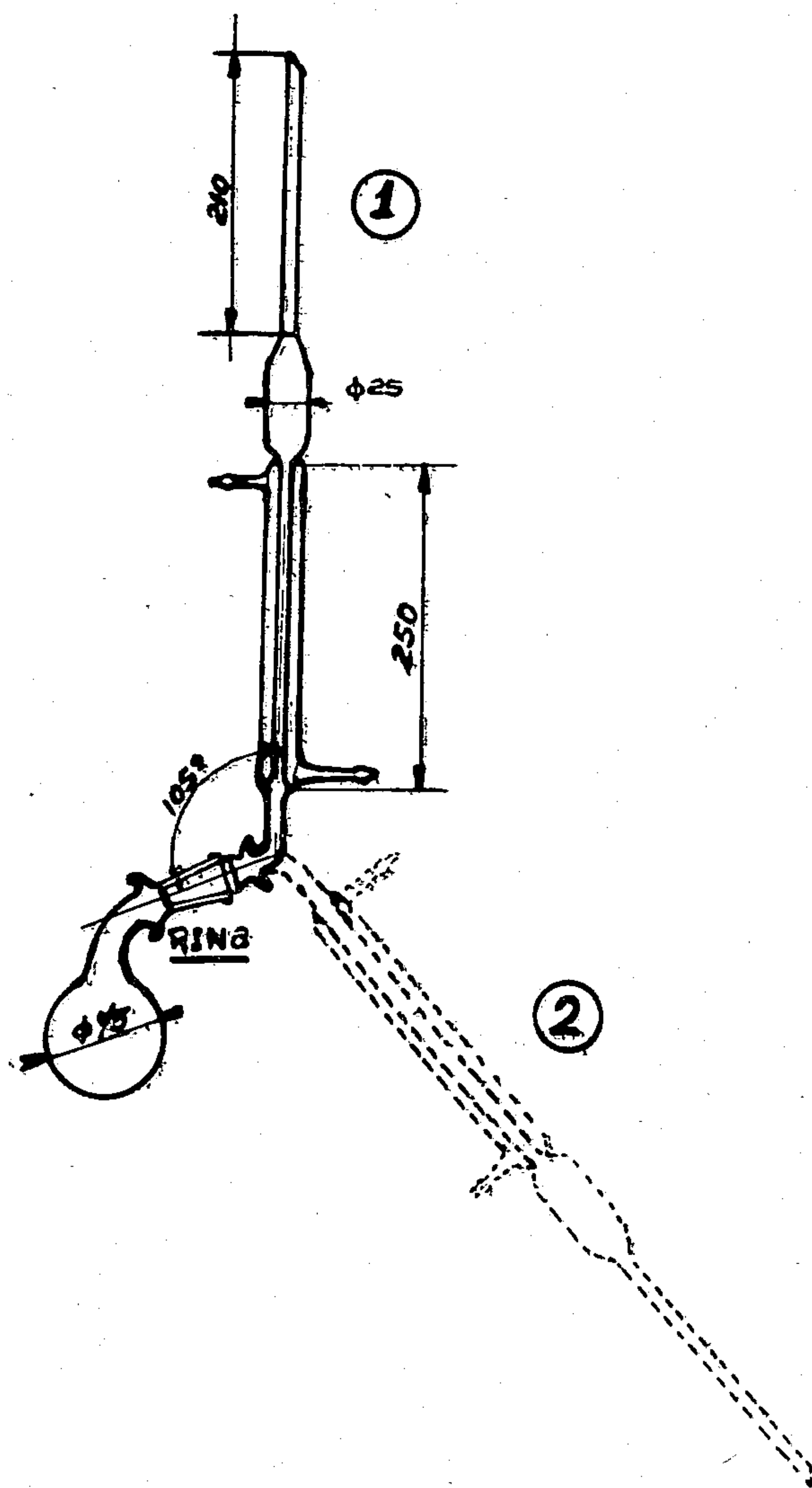


Fig. 1.

10 à 20 g de sang ou 2 à 5 g d'organes sont exactement pesés et introduits dans le ballon à col courbe de l'appareil, représenté sur la figure 1. Après addition de 5 ml d'acide sulfurique pur pour toxicologie et mise en place du réfrigérant en position 1, l'ensemble est soumis à un chauffage doux

jusqu'à dissolution complète des protéines. Par l'extrémité du réfrigérant on introduit alors avec précaution du perhydrol par petites fractions de 1 ml en poursuivant le chauffage jusqu'à décoloration presque complète. Après avoir amené le réfrigérant en position 2 par simple rotation autour de son axe, il est procédé à une distillation du contenu du ballon en recueillant le distillat dans 10 ml d'un mélange à volume égal de solution saturée de MnO_4K et de solution aqueuse à 10 % en poids d'acide sulfurique contenus dans une ampoule à décantation dans laquelle est immergée l'extrémité du réfrigérant. Dès qu'apparaissent des fumées blanches de SO_3, le réfrigérant est redressé en position 1 et, après refroidissement et addition avec précaution de 1 ml d'acide nitrique pur, on chauffe doucement, en répétant l'affusion ménagée d'acide nitrique autant de fois qu'il est nécessaire pour obtenir un liquide légèrement coloré en jaune. On chauffe alors encore pendant au moins 30 mn, laisse refroidir, déconnecte le réfrigérant et introduit dans le ballon le contenu de l'ampoule à décanter. Après addition de 1 g de MnO_4K en cristaux, on chauffe à reflux environ 2 h, en ayant soin de maintenir toujours un excès du persel. Au liquide refroidi est finalement ajoutée de la solution saturée de chlorhydrate d'hydroxylamine en quantité suffisante pour décoloration complète. Après ébullition sous reflux, le contenu du ballon est introduit dans l'ampoule à décanter et mélangé par agitation à 4 ml d'une solution aqueuse d'urée à 10 % en poids pour détruire les produits nitreux. Après refroidissement, le pH est ajusté entre 1 et 2 par addition à la goutte d'une solution aqueuse d'acétate de sodium à 50 g % en poids.

Dans le cas de l'urine, 20 à 50 ml sont traités dans les conditions décrites ci-dessus; la destruction est toutefois plus rapide et nécessite beaucoup moins de réactifs (2 ml de perhydrol et 1 à 2 ml d'acide nitrique).

2. *Isolement spécifique du mercure.* — Il est réalisé en deux stades :

a. Extraction du mercure par la di-β-naphtylthiocarbazone en solution chloroformique. Ce réactif, coloré en bleu vert, fournit avec l'ion Hg^{2+} un complexe rouge, stable à pH très acide (0,5 à 2) et soluble dans $CHCl_3$ ou CCl_4 [1].

b. Après minéralisation sulfurique à froid du complexe précédent, précipitation du mercure par le sulfate stanneux sulfurique et entraînement par la vapeur d'eau.

Le réactif à la di-β-naphtylthiocarbazone est préparé en diluant au 1/20e avec $CHCl_3$ une solution mère à 1 g pour 100 ml dans CCl_4. Employer successivement 3, 2 et, si nécessaire, plusieurs fois 1 ml de ce réactif jusqu'à ce qu'il ne change plus de couleur après agitation avec le liquide de minéralisation. Rincer ensuite une dernière fois avec du chloroforme pur. Les extractums chloroformiques sont décantés et réunis au fur et à mesure dans une petite éprouvette dont le contenu est reporté dans

l'ampoule après élimination de la solution aqueuse. Ajouter alors 4 ml d'une solution aqueuse d'acide sulfurique à 15 % en poids et II gouttes de solution saturée de $Mn\,O_4\,K$. Bien agiter et vérifier que la couche chloroformique est devenue complètement jaune, ce qui traduit la décomposition totale du complexe mercuriel et le passage quantitatif du mercure en solution sulfurique. Décanter la couche chloroformique et en éliminer les dernières traces par lavage avec 5 ml d'éther de pétrole. Recueillir la

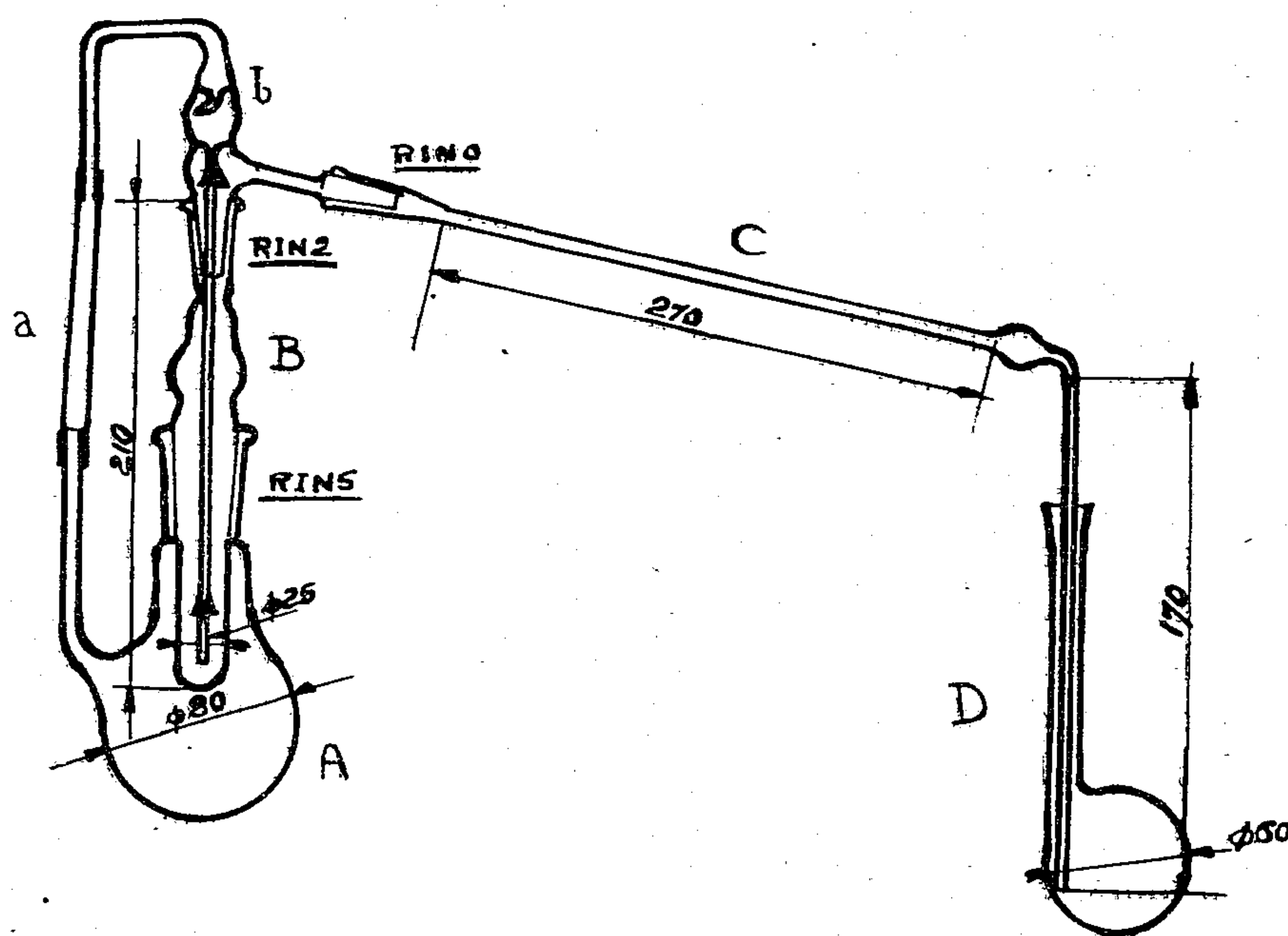


Fig. 2.

solution sulfurique dans le ballon à col courbe. Laver l'éther de pétrole avec 2 ml de $SO_4\,H_2$ à 15 % additionnés d'une goutte de solution saturée de permanganate, qu'on recueille également. Ajouter 1 ml de solution saturée de permanganate et chauffer 30 mn sous reflux. Laisser un peu refroidir et ajouter par l'extrémité supérieure du réfrigérant 3,5 ml de SO_4H_2 pur. Chauffer à nouveau 15 mn en vérifiant qu'il y a toujours un excès de permanganate. Laisser refroidir. Verser le contenu du ballon dans la partie B de l'appareil à entraînement à la vapeur d'eau (*fig.* 2). Rincer le réfrigérant et le ballon avec environ 10 ml d'eau bi-distillée employés en plusieurs fois et ajouter enfin 3 ml de solution aqueuse de sulfate stanneux préparée en agitant à plusieurs heures d'intervalle 10 g de sulfate stanneux avec 10 ml de $SO_4\,H_2$ à 1 % et en laissant décanter la fraction insoluble. Monter alors les différentes parties rodées de l'appareil comme l'indique le schéma et réunir solidement « *b* » et « A » par l'intermédiaire de ressorts s'appuyant sur des ergots appropriés. Chauffer doucement et

à l'abri des courants d'air le ballon « A » préalablement à moitié rempli d'eau et attendre pour connecter le tube de plastique « *a* » entre « A » et « *b* » qu'un jet de vapeur continu s'échappe de « A ».

Distiller par l'intermédiaire du réfrigérant à air « C » dans un microkjeldahl rodé de forme excentrée « D » immergé dans un cristallisoir plein d'eau et contenant 5 ml d'une solution aqueuse renfermant 10 % de permanganate N et 10 % de SO_4H_2 pur. Poursuivre lentement la distillation jusqu'à obtention d'un volume de distillat représentant les 4/5ᵉ de celui du microkjeldahl.

3. *Dosage titrimétrique direct avec la di-β-naphtylthiocarbazone par comparaison visuelle.* — Ajouter dans le microkjeldahl 1 ml de solution saturée de chlorhydrate d'hydroxylamine, ce qui doit, après agitation, entraîner une décoloration totale.

Prendre un microkjeldahl témoin et y verser 5 ml de la solution sulfopermanganique précédente, diluer à un volume sensiblement égal à celui du distillat contenu dans l'autre fiole et décolorer par addition de la même quantité d'hydroxylamine.

Vérifier alors l'extrémité des rodages des deux fioles et ajouter dans le microkjeldahl contenant le distillat, par fractions de 0,5 ml, la solution chloroformique diluée de di-β-naphtylthiocarbazone. Bien agiter après chaque addition et observer la teinte de la couche chloroformique par décantation dans la partie cylindrique. Continuer l'addition jusqu'à obtention d'une teinte lilas mauve. Noter soigneusement le volume ajouté.

Prendre alors le microkjeldahl témoin et y ajouter le même volume de solution chloroformique. Ramener la teinte bleu-vert de la phase solvant à celle du premier microkjeldahl par addition, goutte à goutte et en agitant, d'une solution titrée de Cl_2Hg contenant 1 μg de mercure par millilitre. Connaissant le volume ajouté, il est facile de calculer la quantité de mercure présente dans l'échantillon analysé.

La méthode décrite, outre qu'elle élimine les causes d'erreur dues aux différences individuelles de sensibilité dans la perception du virage et aussi l'interférence des traces de mercure éventuellement présentes dans les réactifs, permet de doser, avec une spécificité rigoureuse et une précision d'au moins 5 %, des quantités de mercure de l'ordre de 0,05 μg en valeur absolue. Elle convient donc parfaitement pour le dépistage des imprégnations mercurielles les plus discrètes.

(*) Séance du 31 mars 1958.

(1) D. M. HUBBARD, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 12, 1940, p. 768-771; *cf.* également: J. CHOLAK et D. M. HUBBARD, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 18, 1946, p. 149-151.

(*Laboratoire de Toxicologie et d'Hygiène industrielle, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Laplace's Succession to Bézout's Post of Examinateur des élèves de l'artillerie. A case history in the « Lobbying » for scientific appointments in France during the period preceding the french revolution*, par Denis I. Duveen et Roger Hahn;

2° *Lavoisier, Fourcroy et le scrutin épuratoire du lycée de la rue de Valois*, par Georges Kersaint;

3° *Ciba Foundation Symposium on the Cerebrospinal fluid. Production, Circulation and Absorption.*

Il signale également un Ouvrage multicopié :

École Normale supérieure. Séminaire C. Chevalley 1956-1958. *Classification des groupes de Lie algébriques.* Volumes 1 et 2.

LOGIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur les définitions de l'implication et de la négation dans certains systèmes de logique dont les valeurs forment des treillis.* Note (*) de M. **Alan Rose**, présentée par M. Louis de Broglie.

On a développé (¹) des calculs propositionnels dont les valeurs forment un treillis arbitraire et fini. Ces systèmes ne laissent pas de posséder la plupart des propriétés des logiques polyvalentes de Łukasiewicz (²); cependant, là où il s'agit de treillis non distributifs, les identités

$$P \vee Q \,\&\, R =_T (P \vee Q) \,\&\, (P \vee R), \quad (1)$$

$$P \,\&\, (Q \vee R) =_T P \,\&\, Q \vee P \,\&\, R \quad (2)$$

cessent d'être vraies. Dans certains cas deux d'entre les implications correspondantes ne prennent pas des valeurs désignées exclusivement. Un inconvénient de ces systèmes c'est que les identités

$$\sim\sim P =_T P, \quad (3)$$

$$P \vee Q =_T (P \supset Q) \supset Q, \quad (4)$$

$$P \,\&\, Q =_T \sim(\sim P \vee \sim Q), \quad (5)$$

$$\sim P =_T P \supset O, \quad (6)$$

$$P \supset Q =_T \sim Q \supset \sim P \quad (7)$$

des systèmes de Łukasiewicz n'y sont pas vraies non plus.

Nous étudierons ici des systèmes ayant une valeur désignée et dont les

valeurs forment un treillis à m éléments dont les éléments distincts sont les paires de nombres (i, j) $(i=(n_j-2)/(n_j-1), (n_j-3)/(n_j-1), \ldots, 1/(n_j-1)$; $j=1, 2, \ldots, N)$ où $n_1, n_2, \ldots, n_N$ sont des nombres entiers fixes au-dessus de 2 et les éléments I, O. Si l'on interprète $(1, j)$, $(0, j)$ comme I, O respectivement $(j=1, 2, \ldots, N)$ alors

(i) $(k/(n_j-1), j) < (k'/(n_j-1), j)$ si $k < k'$ et seulement dans ce cas $(k, k'=0, 1, \ldots, n_j-1)$;

(ii) Si $j \neq j'$, $(k/(n_j-1), j) \not< (k'/(n_{j'}-1), j')$ $(k=1, 2, \ldots, n_j-2; k'=1, 2, \ldots, n_{j'}-2)$.

On a alors

$$\text{(A)} \qquad m=2-2N+\sum_{j=1}^{N} n_j.$$

Les cas $N=2$, $n_1=4, n_2=3$; $N=3$, $n_1=n_2=n_3=3$, dans chacun desquels $m=5$, sont ceux que Birkhoff [3] a proposés le premier. Soient x, y, $a(x, y)$, $k(x, y)$, $c(x, y)$, $n(x)$ les valeurs de P, Q, $P \vee Q$, $P \& Q$, $P \supset Q$, $\sim P$ respectivement. En nous servant des définitions antérieures [4] de a et de k nous avons

$$a((x, j), (y, j))=(\max(x, y), j),$$
$$a((x, j), (y, l))=I(j \neq l;\ x, y \notin E),$$
$$k((x, j), (y, j))=(\min(x, y), j),$$
$$k((x, j), (y, l))=O(j \neq l;\ x, y \notin E),$$

où E représente l'ensemble $\{1, 0\}$.

Nous allons cependant adopter, pour l'implication et la négation, les nouvelles définitions que voici :

$$c((x, j), (y, j))=(\min(1, 1-x+y), j),$$
$$c((x, j), (y, l))=O(j \neq l;\ x, y \notin E),$$
$$n((x, j))=(1-x, j).$$

Il en résulte que si, dans le cas $N=1$, les valeurs $(x, 1)$ se renomment [5] $x(x=1, (m-2)/(m-1), \ldots, 0)$, les tableaux pour nos foncteurs d'implication et de négation se réduisent à ceux de Łukasiewicz [6]. Il s'ensuit aussitôt que si l'équation

$$\Phi(P_1, P_2, \ldots, P_n)=_T\Psi(P_1, P_2, \ldots, P_n)$$

est vraie dans les systèmes de Łukasiewicz, elle le sera aussi dans nos systèmes à nous pour tout choix déterminé de valeurs $x_1, x_2, \ldots, x_n$ pour $P_1, P_2, \ldots, P_n$ respectivement pour lequel il existe un nombre entier $j(1 \leqq j \leqq N)$ tel que pour tout nombre entier $i(1 \leqq i \leqq n) x_i$ a la forme $((n_j-k(i))/(n_j-1), j($ $(1 \leqq k(i) \leqq n_j)$.

Il en résulte aussitôt que les équations (3) et (6) sont vraies dans nos

systèmes. Pour les équations (4), (5) et (7) il nous reste encore à étudier les cas où les valeurs x, y de P, Q respectivement sont données par $x=(i, j)$, $y=(k, l)$ $(j \neq l;\ i, k \notin \mathrm{E})$. L'équation (4) résulte alors du fait que, dans ces cas-ci, les valeurs des formules $P \supset Q$, $(P \supset Q) \supset Q$, $P \vee Q$ sont, O, I, I respectivement. La valeur de la formule $\sim P \vee \sim Q$ est donnée par

$$(1-i, j) \cup (1-k, l) = \mathrm{I}.$$

Donc les valeurs de $\sim(\sim P \vee \sim Q)$, $P \,\&\, Q$ sont égales à O toutes deux et l'équation (5) s'établit. De même, l'équation (7) résulte du fait que dans ces cas-ci, les formules $P \supset Q$, $\sim Q \supset \sim P$ prennent toutes deux la valeur O.

Il est évident que dans le cas des treillis non distributifs les équations (1) et (2) sont fausses. Dans bien des cas deux d'entre les implications correspondantes ne prennent pas toujours la valeur I. Ainsi, par exemple, dans le cas $N=2$, $n_1=4$, $n_2=3$, lorsque P, Q, R, prennent les valeurs (2/3, 1), (1/3, 1), (1/2, 2) respectivement, la formule $P \,\&\, (Q \vee R) \supset P \,\&\, Q \vee P \,\&\, R$ prend la valeur (2/3, 1). De même, lorsque P, Q, R prennent les valeurs (1/3, 1), (2/3, 1), (1/2, 2) respectivement, la formule $(P \vee Q) \,\&\, (P \vee R) \supset P \vee Q \,\&\, R$ prend la valeur (2/3, 1).

Un inconvénient de notre définition de l'implication c'est que la formule $(P \supset Q) \supset ((Q \supset R) \supset (P \supset R))$ ne prend pas toujours la valeur I. Cependant, la formule $P \supset R$ prendra la valeur I toutes les fois que les formules $P \supset Q$, $Q \supset R$ prendront toutes deux la valeur I. Il ne semble pas possible d'étendre jusqu'aux treillis arbitraires les définitions que nous avons adoptées pour l'implication et la négation ; le problème de donner, pour ces foncteurs, des définitions entièrement satisfaisantes, demeure non résolu.

Nos systèmes peuvent s'étendre jusqu'à des cas où le nombre de valeurs est infini (où, comme plus haut, $(1, j)$, $(0, j)$ sont interprétées comme I, O respectivement, pour toute valeur applicable de j.

(i) Le système dont les valeurs sont toutes les paires de nombres (i, j) où N est un nombre entier fixe, i est rationnel, $0 \leqq i \leqq 1$, et j est un nombre entier tel que $1 \leqq j \leqq N$.

(ii) Le système dont les valeurs sont toutes les paires de nombres $(k/(n-1), j)$ où n est un nombre entier fixe $(n \geqq 3)$ et k, j sont des nombres entiers tels que $0 \leqq k \leqq n-1$ et $j \geqq 1$.

(iii) Le système dont les valeurs sont toutes les paires de nombres (i, j) où i est un nombre rationnel tel que $0 \leqq i \leqq 1$ et j est un nombre entier positif.

J'espère étudier, dans un Mémoire ultérieur, les problèmes de formaliser les systèmes dont il s'agit et d'évaluer leur degré de saturation.

(*) Séance du 24 mars 1958.

(1) *Math. Ann.*, **123**, 1951, p. 152 ; *Proc. London Math. Soc.* Third Series, **2**, 1952, p. 30.

([2]) *Comptes rendus* (*Varsovie*), Classe III, 23, 1930, p. 30.

([3]) *Lattice Theory* (Second Edition), *American Math Soc. Colloquium Publications*, 25, 1948, p. 197.

([4]) *Voir* la Note ([1]).

([5]) Il résulte de l'équation (A) que $n_1 = m$.

([6]) *Loc. cit.*

TOPOLOGIE ALGÉBRIQUE. — *Une nouvelle preuve du théorème de l'invariance du domaine dans les espaces à voisinages convexes.* Note (*) de M. **Mieczyslaw Altman**, présentée par M. Jean Leray.

Dans son travail ([3]) K. Borsuk a établi des propriétés importantes des ε-transformations ainsi que des ε-transformations au sens étroit, définies et continues dans un espace euclidien de dimension finie. Le théorème de Borsuk sur les antipodes y joue un rôle important.

Dans son article ([5]) A. Granas a donné une généralisation du théorème de Borsuk sur les ε-transformations au sens étroit, pour les déplacements complètement continus des espaces de Banach.

Ensuite la Note ([1]) a étudié la forme locale de cette notion. Profitant de la notion de ε-transformation locale, A. Granas ([6]) a prouvé un théorème général sur le déplacement complètement continu d'un ensemble ouvert dans un espace de Banach. De ce théorème résulte en particulier celui de Borsuk sur les ε-transformations et le théorème de Brouwer-Schauder de l'invariance du domaine. La preuve de ce théorème applique la généralisation du théorème de Borsuk sur les antipodes qui fut établie par Krasnoselski ([7]) pour l'espace de Banach.

Le but de cette Note-ci est de donner une preuve du théorème de l'invariance du domaine pour les espaces à voisinages convexes ([10]) en utilisant la généralisation du théorème des antipodes aux espaces à voisinages convexes que donne la Note ([2]).

Soit X un espace vectoriel à voisinages convexes et G un ensemble ouvert dans X. La transformation $F : G \rightarrow X$ s'appelle localement complètement continue si F est continue sur G et si pour chaque $x \in G$ existe un voisinage V_x ouvert convexe symétrique du point o tel que l'adhérence $\overline{V}_{(x)}$ de $V_{(x)} = x \oplus V_x$ est contenue dans G et que le transformé de $\overline{V}_{(x)}$ par F soit compact. La transformation est appelée déplacement localement complètement continu de l'ensemble ouvert G quand f a la forme $f(x) = x - F(x)$ où F est localement complètement continue sur G.

Théorème. — *Soit f un déplacement localement complètement continu de l'ensemble ouvert* G *dans* X. *Si f est localement biunivoque f*(G) *est ouvert dans* X.

Preuve. — Soit $q = f(p)$ un point quelconque de l'ensemble $f(G)$. Nous démontrerons qu'il existe un certain voisinage du point q contenu dans $f(G)$.

Il résulte de l'hypothèse qu'il existe un voisinage ouvert convexe symétrique, U du point o, qui ne contient pas toute la droite $\{tq\}$ si $q \neq 0$ et qui a les propriétés suivantes : $\overline{U(p)}$ est contenu dans G; F transforme $\overline{U(p)}$ d'une façon biunivoque en un ensemble compact, où $U(p) = p \oplus U$. En posant $y = x - p$ et $\overline{F}(y) = F(x) - p$, nous obtenons

$$\overline{f}(y) = y - \overline{F}(y) = f(x) \quad \text{et} \quad \overline{f}(0) = f(p).$$

Soit $y'_t = y/(1+t)$, $y''_t = -ty/(1+t)$ pour $0 \leq t \leq 1$, $y \in \overline{U}$.

Définissons une famille des déplacements complètement continus g_t par la formule

$$g_t(y) = f(y'_t) - f(y''_t) = y - G_t(y), \quad \text{où} \quad G_t(y) = \overline{F}(y'_t) - \overline{F}(y''_t).$$

On a $g_t(y) \neq 0$ pour $y \in \overline{U} - U$, car $y'_t, y''_t \in \overline{U}$ et $y = y'_t - y''_t$. $G_t(y)$ est continue par rapport à (y, t) et est contenu pour tous les t $(0 \leq t \leq 1)$ dans un certain ensemble compact. Donc le degré de Leray-Schauder $d[g_t, U, 0]$ est constant sur $0 \leq t \leq 1$. Mais comme $g_1(y)$ remplit la condition $g_1(y) = -g_1(-y)$ pour $y \in \overline{U} - U$, le théorème des antipodes ([2]) montre que $d[g_1, U, 0]$ est impair. D'autre part $g_0(y) = \overline{f}(y) - \overline{f}(0)$ et $\overline{f}(0) \overline{\in} \overline{f}(\overline{U} - U)$, d'où

$$d[g_0, U, 0] = d[\overline{f}, U, \overline{f}(0)].$$

Il en résulte l'existence d'un voisinage W du point $\overline{f}(0) = f(p)$ tel que $W \subset \overline{f}(U)$, c'est-à-dire $W \subset f(p \oplus U)$, ce qui achève la preuve.

(*) Séance du 24 mars 1958.

([1]) M. ALTMAN, *Bull. Acad. Polon. Sc.*, Cl. III, 5, 1957, p. 1037-1040.
([2]) M. ALTMAN, *Bull. Acad. Polon. Sc.*, Cl. III, 6, 1958 (sous presse).
([3]) K. BORSUK, *Fundam. Math. J.*, 21, 1933, p. 236-243.
([4]) F. E. BROWDER, *Duke Math. J.*, 24, 1957, p. 579-589.
([5]) A. GRANAS, *Bull. Acad. Polon. Sc.*, Cl. III, 5, 1957, p. 963.
([6]) J. A. GRANAS, *Bull. Acad. Polon. Sc.*, Cl. III, 6, 1958, p. 25 (en russe).
([7]) M. A. KRASNOSELSKI, *Sur un principe du point invariant pour des opérateurs complètement continus dans les espaces fonctionnels* [*D. A. N. S. S. R.*, 73, 1950, n° 1 (en russe)].
([8]) J. LERAY, *J. Math. pures et appl.*, 24, 1945, p. 201-208.
([9]) M. NAGUMO, *Amer. J. Math.*, 73, 1951, p. 497-511.
([10]) Une extension du théorème de l'invariance du domaine aux espaces convexoïdes, qui englobent les espaces à voisinages convexes, a été donnée par J. Leray ([8]). Son cours au Collège de France de 1948-1949 a donné une preuve simple de cette invariance, dans les espaces à voisinages convexes (*Cf. Congrès international*, Cambridge, II, 1950, p. 202). Une preuve de ce théorème pour les espaces métriques complets à voisinages convexes a ensuite été donnée par M. Nagumo ([9]). Puis F.E. Browder ([4]) à donné une preuve de ce théorème pour les espaces à voisinages convexes, en admettant diverses restrictions sur la transformation.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Phénomènes de perturbation singulière.* Note (*) de Mlle **Denise Huet**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Cette Note fait suite à une Note antérieure ([1]). On étudie pour un ouvert Ω de frontière « régulière », et des opérateurs elliptiques A et B, « réguliers », la convergence à la frontière de Ω de la solution du problème de Neumann (resp. Dirichlet) relatif à $\varepsilon A + B$ vers la solution du problème de Neumann (resp. Dirichlet) relatif à B.

Notations. — On utilise les notations de ([1]). Ω étant un ouvert de R^n, on introduit, en outre, pour $k \geqq 0$, les espaces suivants :

Espace $H^k(\Omega)$. — C'est l'espace des $u \in L^2(\Omega)$, telles que $D^p u \in L^2(\Omega)$ pour tout $|p| \leqq k$, muni de la structure hilbertienne naturelle; la norme d'un élément u de $H^n(\Omega)$ sera notée $|u|_k$. $H_0^k(\Omega)$ est l'adhérence de $\mathcal{D}(\Omega)$ dans $H^k(\Omega)$.

Espace $\mathcal{L}^k(\Omega)$. — C'est l'espace des u telles que pour toute $\varphi \in \mathcal{D}(\Omega)$, $\varphi u \in H^k(R^n)$. Des $u_j \to 0$ dans $\mathcal{L}^k(\Omega)$ si et seulement si $\varphi u_j \to 0$ dans $H^k(R^n)$, pour toute $\varphi \in \mathcal{D}(\Omega)$. *Voir* ([2]).

1. Convergence locale. — L'ouvert Ω est quelconque. On prend un opérateur

$$(1) \qquad A = \sum (-1)^{|p|} D^p (a_{pq}(x) D^q) \qquad (|p|, |q| \leqq m)$$

$$(2) \qquad \left[\text{resp. } B = \sum (-1)^{|p|} D^p (b_{pq}(x) D^q) \qquad (|p|, |q| \leqq m')\right]$$

d'ordre $2m$ (resp. $2m'$), $m > m'$, dont les coefficients $a_{pq}(x)$ [resp. $b_{pq}(x)$] sont indéfiniment différentiables sur Ω, avec la condition d'ellipticité

$$\operatorname{Re}(A\varphi, \varphi)_0 \geqq \alpha |\varphi|_m^2 \quad \text{pour toute} \quad \varphi \in \mathcal{D}(\Omega), \qquad \alpha > 0$$
$$[\text{resp. } \operatorname{Re}(B\varphi, \varphi)_0 \geqq \beta |\varphi|_{m'}^2 \quad \text{pour toute} \quad \varphi \in \mathcal{D}(\Omega), \qquad \beta > 0].$$

Soit, pour $\varepsilon > 0$, $u_\varepsilon \in \mathcal{L}^m(\Omega)$, vérifiant

$$(3) \qquad (\varepsilon A + B) u_\varepsilon = f$$

et soit $u \in \mathcal{L}^{m'}(\Omega)$ vérifiant

$$(4) \qquad Bu = f.$$

Nous savons, d'après Friedrichs ([3]), que si $f \in \mathcal{L}^k(\Omega)$, alors $u_\varepsilon \in \mathcal{L}^{2m+k}(\Omega)$, et $u \in \mathcal{L}^{2m'+k}(\Omega)$. On obtient, sur la convergence de u_ε le

Théorème 1. — *f étant donnée dans $\mathcal{L}^k(\Omega)$, si, lorsque $\varepsilon \to 0$, u_ε vérifiant* (3) *converge vers u vérifiant* (4) *dans $\mathcal{L}^{m'}(\Omega)$, et si $\sqrt{\varepsilon}\, u_\varepsilon \to 0$, dans $\mathcal{L}^m(\Omega)$, alors $u_\varepsilon \to u$ dans $\mathcal{L}^{2m'+k}(\Omega)$, $\sqrt{\varepsilon}\, u_\varepsilon \to 0$ dans $\mathcal{L}^{m+m'+k}(\Omega)$ et $\varepsilon u_\varepsilon \to 0$ dans $\mathcal{L}^{2m+k}(\Omega)$.*

En raisonnant par récurrence et en passant par la convergence faible, on montre que, pour toute $\varphi \in \mathcal{D}(\Omega)$, et tout j, avec $|j| \leqq k + m'$, $D^j \varphi(u_\varepsilon - u) \to 0$ dans $H^{m'}(R^n)$ et $\sqrt{\varepsilon}\, D^j(\varphi u_\varepsilon) \to 0$ dans $H^m(R^n)$. On en déduit que $\varepsilon D^j(\varphi u_\varepsilon) \to 0$ dans $H^m(R^n)$ pour tout $|j| \leqq k + m$.

Application. — Reprenons, comme dans ([1]) (§ 1 et 2) deux espaces de Hilbert, V et W avec

$$\mathcal{D}(\Omega)\subset V\subset W\subset L^2(\Omega).$$

Nous supposerons ici

(5) $$H_0^m(\Omega)\subset V\subset H^m(\Omega) \quad \text{et} \quad H_0^{m'}(\Omega)\subset W\subset H^{m'}(\Omega) \qquad (m>m').$$

Soit $a(u, v)$ [resp. $b(u, v)$] une forme sesquilinéaire elliptique sur V (resp. W) par exemple $\operatorname{Re} a(u, u)\geqq\alpha|u|_m^2$, pour tout $u\in V$, $\alpha>0$ [resp. $\operatorname{Re} b(u, u)\geqq\beta|u|_{m'}^2$ pour tout $u\in W$, $\beta>0$]. Soit A (resp. B) l'opérateur attaché à $a(u, v)$ [resp. $b(u, v)$]. Nous supposerons :

(6) A (resp. B) est de la forme (1) [resp. (2)].

Soit N (resp. N_B) l'espace attaché à $\varepsilon a(u, v)+b(u, v)$ [resp. $b(u, v)$] sur V (resp. W). Soit u_ε (resp. u) *la* solution de

$$(\varepsilon A+B)u_\varepsilon=f \qquad (u_\varepsilon\in N)$$
$$\text{resp. } Bu=f \qquad (u\in N_B)]$$

f étant donnée dans $L^2(\Omega)$. Le théorème 1 de ([1]) et le théorème 1 ci-dessus entraînent.

THÉORÈME 2. — *Sous les hypothèses* (5) *et* (6), *si* V *est dense dans* W, *alors pour tout ouvert* $\mathcal{O}$ *borné avec* $\overline{\mathcal{O}}\subset\Omega$, *pour lequel* $f\in H^k(\mathcal{O})$, $u_\varepsilon\to u$ *dans* $H^{2m'+k}(\mathcal{O})$, $\sqrt{\varepsilon}\,u_\varepsilon\to 0$ *dans* $H^{m+m'+k}(\mathcal{O})$ *et* $\varepsilon u_\varepsilon\to 0$ *dans* $H^{2m+k}(\mathcal{O})$.

2. CONVERGENCE A LA FRONTIÈRE. — On conserve les notations de ([1]) (§ 1 et 2). On suppose que Ω est un ouvert borné de R^n, dont la frontière est une variété indéfiniment différentiable de dimension $n-1$. On prend $V=H^m(\Omega)$ [resp. $H_0^m(\Omega)$], et $W=H^{m'}(\Omega)$ [resp. $H_0^{m'}(\Omega)$, $(m>m')$ et

$$a(u, v)=\sum(a_{pq}(x)\,D^q u,\, D^p v)_0 \qquad (|p|, |q|\leqq m, \text{ elliptique sur V}),$$

$$b(u, v)=\sum(b_{pq}(x)\,D^q u,\, D^p v)_0 \qquad (|p|, |q|\leqq m', \text{ elliptique sur W}),$$

les coefficients $a_{pq}(x)$ et $b_{pq}(x)$ sont indéfiniment différentiables sur $\overline{\Omega}$. Soit u_ε (resp. u) *la* solution de

$$(\varepsilon A+B)u_\varepsilon=f \qquad (u_\varepsilon\in N),$$
$$[\text{resp. } Bu=f \qquad (u\in N_B)].$$

D'après ([1]), on sait que si $f\in L^2(\Omega)$, alors, quand $\varepsilon\to 0$, $u_\varepsilon\to u$ dans $H^{m'}(\Omega)$ [resp. $H_0^{m'}(\Omega)$] et $\sqrt{\varepsilon}\,u_\varepsilon\to 0$ dans $H^m(\Omega)$ [resp. $H_0^m(\Omega)$]. Le théorème 2 ci-dessus est valable. Mais on sait de plus, d'après Nirenberg ([4]) que si $f\in H^k(\Omega)$, les dérivées tangentielles de u_ε, $D_t^j u_\varepsilon$, appartiennent à $H^m(\Omega)$ pour $|j|\leqq m+k$, et les dérivées tangentielles de u, $D_t^j u$ appartiennent à $H^{m'}(\Omega)$

pour $|j| \leq k+m'$. Nous avons, pour la convergence des dérivées tangentielles le

THÉORÈME 3. — *Si* $f \in \mathrm{H}^k(\Omega)$, *alors* $\mathrm{D}_t^j(u_\varepsilon - u) \to 0$ *dans* $\mathrm{H}^{m'}(\Omega)$ *pour* $|j| \leq m'+k$, $\sqrt{\varepsilon}\,\mathrm{D}_t^j u_\varepsilon \to 0$ *dans* $\mathrm{H}^m(\Omega)$ *pour* $|j| \leq m'+k$ *et* $\varepsilon \mathrm{D}_t^j u_\varepsilon \to 0$ *dans* $\mathrm{H}^m(\Omega)$ *pour* $|j| \leq m+k$, *quand* $\varepsilon \to 0$.

On sait également d'après Browder ([5]) et Lions ([6]) que les dérivées normales de u_ε(resp. u), $\mathrm{D}_n^j u_\varepsilon$(resp. $\mathrm{D}_n^j u$) appartiennent à $\mathrm{H}^m(\Omega)$ [resp. $\mathrm{H}^{m'}(\Omega)$] pour $|j| \leq m+k$ (resp. $|j| \leq m'+k$). On pourrait croire qu'il existe un théorème analogue au théorème 3 pour les dérivées normales. Il n'en est rien, ainsi que me l'a fait remarquer M. Lions. Le théorème 3 donne le meilleur résultat possible.

(*) Séance du 31 mars 1958.

([1]) D. HUET, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1438.

([2]) L. SCHWARTZ, *Ecuaciones diferenciales parciales elipticas*, Bogota, 1956.

([3]) FRIEDRICHS, *Comm. Pure App. Math.*, 6, 1953.

([4]) NIRENBERG, *Comm. Pure App. Math.*, 8, 1955.

([5]) BROWDER, *Comm. Pure App. Math.*, 9, 1956.

([6]) LIONS, *Some problems on elliptic partial differential equations*, Bombay (sous presse).

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Sur une extension d'un théorème de F. Riesz.* Note (*) de M. **ROLAND GUY**, présentée par M. Louis de Broglie.

Soit $\mathcal{C}$ l'A-module à gauche par rapport à l'anneau $\mathcal{L}(\mathrm{B})$ des endomorphismes d'un espace de Banach complet B sur les complexes, constitué par l'ensemble des fonctions faiblement continues définies sur (a, b) de la droite réelle R, à valeurs dans $\mathcal{L}(\mathrm{B})$. On généralise le théorème de F. Riesz sur la forme des fonctionnelles sur l'espace des fonctions continues au cas analogue des applications de $\mathcal{C}$ dans $\mathcal{L}(\mathrm{B})$.

Soit sur $(u, v) \subset (a, b)$, la fonction

$$\mathrm{F}_{n,uv}(t) = \begin{cases} \alpha & \text{si } t \in (u, v), \\ \beta_n(t) & \text{si } t \in \left[u - \frac{1}{n}, u\right],\ t \in \left[v, v + \frac{1}{n}\right], \\ 0 & \text{si } t \in \complement\left[u - \frac{1}{n}, v + \frac{1}{n}\right], \end{cases} \tag{1}$$

avec, si $x \in \mathrm{B}$, $x^* \in \mathrm{B}^*$ (dual de B), $x^*[(\mathrm{I}-\alpha)(x)] = 0$, $\beta_n^{(t)}$ faiblement continue et

$$\lim_{n\to\infty} \text{forte} \begin{cases} \beta_n(t_i + 0) = \alpha \\ \beta_n(t_i - 0) = 0 \end{cases} \qquad \text{pour} \quad t_i = u, v.$$

I. THÉORÈME 1. — *Toute fonction* $\mathrm{F}(t) \in \mathcal{C}$, *peut être approchée autant qu'on le désire, au sens de la topologie faible, par une combinaison linéaire à coefficients dans* $\mathcal{L}(\mathrm{B})$ *de fonctions* $\mathrm{F}_{n,uv}(t)$.

Soit une partition de (a, b) par les points $a = t_0, \ldots, t_i, \ldots, t_p = b$, on forme

$$(2) \qquad G_n = \sum_{i=1}^{p} [F(\xi_{i-1}) - F(\xi_i)] F_{n, at_i}(t).$$

En examinant la fonction pour $t \in (t_{i-1}, t_i)$ quelconque, pour

$$a.\quad t \in \left[t_{i-1} + \frac{1}{n}, t_i\right], \qquad \text{resp. } b.\quad t \in \left[t_{i-1}, t_{i-1} + \frac{1}{n}\right],$$

$$F_{n, at_j} = \begin{cases} \alpha & \text{pour } j = i, \ldots, p, \\ 0 & \text{»} \quad j < i, \end{cases} \qquad \text{resp.} = \begin{cases} \alpha & \text{pour } i, i+1, \ldots, p, \\ \beta_n & \text{»} \quad j = i-1, \\ 0 & \text{»} \quad j < i-1, \end{cases}$$

ce qui donne

$$G_n = F(\xi_i)\,\alpha, \qquad \text{resp. } G_n = F(\xi_{i-1})\,\beta_n(t) + F(\xi_i)\,(\alpha - \beta_n(t)).$$

En posant $x^*[A(x)] = \sigma(A)$, en vertu de la définition de F et de sa continuité

$$a.\quad |\sigma(H)| = |\sigma(F(t) - G_n(t))| \leq |\sigma\{F(t)I - F(t)\alpha\}| + |\sigma\{F(\xi_i)\alpha - F(t)\alpha\}| < \varepsilon,$$

$$\begin{aligned} b.\quad |\sigma(H)| &\leq |\sigma\{F(t) - F(\xi_i)\alpha\}| + |\sigma\{(F(\xi_i) - F(\xi_{i-1}))\beta_n(t)\}| \\ &< |\sigma\{F(t)I - F(t)\alpha\}| + |\sigma\{F(\xi_i)\alpha - F(t)\alpha\}| \\ &\quad + |\sigma\{(F(\xi_i) - F(t_i))\beta_n(t)\}| + |\sigma\{(F(\xi_{i-1}) - F(t_i))\beta_n(t)\}|, \end{aligned}$$

la somme des deux premiers termes est $< \varepsilon$ pour les mêmes raisons que dans a, les troisième et quatrième termes sont $< \varepsilon$, du fait que le produit d'une suite faiblement convergente $(F(\xi_i) - F(t_i))$ et d'une suite fortement convergente $(\beta_n(t))$ est faiblement convergente, si bien que $|\sigma(H)| < 3\varepsilon$.

2. On envisage les applications $\mathcal{A}$ de $\mathcal{C}$ dans $\mathcal{L}(B)$ telles que

$$(3) \qquad \begin{cases} a.\quad \mathcal{A}\sum_i^n A_i(t) = \sum_i^n \mathcal{A}(A_i(t)), & A_i \in \mathcal{C}, \\ b.\quad \mathcal{A}(BA(t)) = B\,\mathcal{A}(A(t)), & B \in \mathcal{L}(B),\quad A \in \mathcal{C}, \\ c.\quad |\sigma\{\mathcal{A}(A(t))\}| < M \max |\sigma\{A(t)\}|, \end{cases}$$

et l'on définit la linéarité complète de $\mathcal{A}$ par

$$(4) \qquad \mathcal{A} \lim_{p \to \infty} \sum_{i=1}^{p} A_i(t) =_d \lim_{p \to \infty} \sum_{i=1}^{p} \mathcal{A}(A_i(t)).$$

THÉORÈME 2. — *Si* $\sum_i^\infty A_i(t)$ *converge faiblement pour* $t \in (a, b)$ *vers* $A(t)$, $\sum \mathcal{A}(A_i)$ *converge aussi, ce qui assure le prolongement du domaine* $\mathcal{C}$ *de* $\mathcal{A}$ *à l'adhérence* $\overline{\mathcal{C}}$ *de* $\mathcal{C}$.

Le critère de Cauchy, en vertu de (3) a et b et la convergence faible de $\sum A_i$

donne

$$\left|\sigma\left\{\sum_{j=n+1}^{n+p}\mathcal{A}(A_j)\right\}\right|=\left|\sigma\left\{\mathcal{A}\sum_{j=n+1}^{n+p}A_j\right\}\right|\leq M\max\left|\sigma\sum A_i\right|<\varepsilon.$$

On pose

(5) $\mathcal{F}(a)=0,\quad$ et pour $\quad t_i\in\,]a,b],\qquad \mathcal{F}(t_i)=\mathcal{A}\left(\lim_{n\to\infty}F_{n,at_i}\right)=\mathcal{A}(F_{at_i})$ (¹).

Théorème 3. — *La fonction $\mathcal{F}(t)$ définie par* (5) *est à variation faiblement bornée, c'est-à-dire que $\sigma[\mathcal{F}(t)]$ est à variation bornée.*

Si on examine tout d'abord

$$(6)\qquad s=\sum_{i=1}^{p}|\sigma\{F_{n,at_i}-F_{n,at_{i-1}}\}|$$

dans a : $t\in[t_i+(1/n),\ t_{i+1}-(1/n)]$ resp. b. $t\in[t_i,\ i_i+(1/n)]$, en procédant comme pour le théorème 1, on voit que

$$(7)\qquad (|s|)<1$$

et ceci pour tous les intervalles.

On envisage alors

$$\sum_{i=1}^{p}|\sigma\{\mathcal{F}(t_i)-\mathcal{F}(t_{i-1}\}|=\sum_{i=1}^{p}e^{i\theta_i}\sigma\{\mathcal{A}(F_{at_i}-F_{at_{i-1}})\}_i,\quad=\left|\sigma\left\{\mathcal{A}\sum_{i=1}^{p}e^{i\theta_i}(.)\right\}\right|$$

du fait qu'un nombre complexe z étant donné, il est toujours possible d'en trouver un autre tel que $|z|=ze^{i\theta}$ et que $\mathcal{A}$ est homogène par rapport aux complexes. De (3c) et de (7), on déduit enfin que

$$\sum_{i=1}^{p}|\sigma\{\mathcal{F}(t_i)-\mathcal{F}(t_{i-1})\}|<M\max\left|\sigma\sum e^{i\theta_i}(F_{at_i}-F_{at_{i-1}})\right|<M_{\mathcal{A}}.$$

4. D'après ce que nous avons vu, $|\sigma(H)|<3\varepsilon$, alors $|\sigma\{\mathcal{A}(H)\}|<M_{\mathcal{A}}3\varepsilon$. On connaît l'expression $\mathcal{S}$ de $\mathcal{A}(G_n(t))$ pour n très grand, mais pour les points t_i fixes, qui d'après (5) s'écrit, en introduisant $\mathcal{F}(t_0)=0$

$$\mathcal{S}=F(\xi_1)\,(\mathcal{F}(t_1)-\mathcal{F}(t_0))+\ldots+F(\xi_p)\,(\mathcal{F}(t_p)-\mathcal{F}(t_{p-1})).$$

Cette expression tend, ainsi que nous l'avons établi, si le maximum de $(t_i-t_{i-1})\to 0$, vers une limite $\mathcal{A}(F(t))$ que nous désignons par

$$(8)\qquad \mathcal{A}(F(t))=\int_a^b F(t)\,d\mathcal{F}(t).$$

ainsi :

Théorème 4. — *Toute application linéaire bornée de $\mathcal{C}$ dans $\mathcal{L}(B)$ est de la forme* (8), *$\mathcal{F}(t)$ étant une fonction à variation faiblement bornée ne dépendant que de $\mathcal{A}$.*

Il est alors immédiat que les endomorphismes de $\mathcal{C}$ ont pour expression (pour un A-module à droite)

$$F\mathcal{U}(t)=\int_a^t d\mathcal{F}(t,\tau)\,\mathcal{U}(\tau).$$

Ceci trouve une application importante dans la démonstration de la forme générale de l'équation d'évolution d'un système physique à partir d'un principe d'hérédité au sens de Volterra (²).

(*) Séance du 31 mars 1958.

(¹) Par définition $\lim\limits_{n\to\infty} F_{n,at_i}=F_{at_i}$.

(²) *Voir* A. VISCONTI, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1744.

ÉLASTICITÉ. — *Équations de l'Élasticité finie du premier ordre.*

Note (*) de M. **Paul Anglès d'Auriac**, présentée par M. Henri Villat.

Nous donnons ci-après des cas particuliers de l'équation générale de l'Élasticité finie [formule (4) de la Note précédente (¹), dont nous gardons les notations].

Élasticité du premier ordre. — Posons $\overset{A}{—}\!\circ\!\overset{A}{—} = \text{———} + \overset{U}{—}\!\circ\!\overset{U}{—}$

Nous disons que l'Élasticité est du premier ordre si l'énergie est donnée par

$$(1)\qquad W=\frac{1}{2}\;\begin{matrix}\underline{h}\,\boxed{}\,\underline{h}\quad \overset{U}{—}\!\circ\!\overset{U}{—}\\ \underline{h}\,\boxed{}\,\underline{h}\quad \overset{U}{—}\!\circ\!\overset{U}{—}\end{matrix}$$

$\begin{matrix}\underline{h}\,\boxed{}\,\underline{h}\\ \underline{h}\,\boxed{}\,\underline{h}\end{matrix}$ étant un tenseur constant présentant les symétries de son écriture (21 composantes indépendantes).

L'équation de l'Élasticité s'écrit alors

$$(2)\quad \begin{cases} 4K^{j(k)(li)}\dfrac{d^2\xi^m}{dx^i\,dx^k}\dfrac{d\xi^m}{dx^l}\dfrac{d\xi^h}{dx^j}+2K^{(ij)(kl)}U^{ij}\dfrac{d^2\xi^h}{dx^k\,dx^l}+X^h=0,\\[2ex] 4\;\overset{d^2\xi}{\circ}\!\begin{matrix}dx\\dx\end{matrix}\;\begin{matrix}\underline{h}\,\boxed{}\,\underline{h}\\ \underline{h}\,\boxed{}\,\underline{h}\end{matrix}\;\begin{matrix}\overset{}{dx}\!\circ\!d\xi\\ dx\!\circ\!d\xi\end{matrix}\;+2\;\circ\!\begin{matrix}U\;\underline{h}\\U\;\underline{h}\end{matrix}\boxed{|}\begin{matrix}\underline{h}\;dx\\ \underline{h}\;dx\end{matrix}\!\circ\!\overset{d^2\xi}{—}+\circ\!\overset{X}{—}=0,\end{cases}$$

où K est constant.

Si le matériau est peu déformable, $\overset{U}{—}\!\circ\!\overset{U}{—}$ est voisin de zéro et l'on a l'équation

approchée

$$(3)\qquad 4\ \frac{d^2\xi}{}\circ\left\{\frac{h}{dx}\ \boxed{}\ \frac{h}{dx}\circ\frac{d\xi}{}\ ;\ \frac{h}{dx}\ \boxed{}\ \frac{h}{dx}\circ\frac{d\xi}{}\right\} + \circ\frac{X}{} = 0.$$

Si le matériau est peu déformable et le corps de forme massive, la petitesse de $\frac{U}{}\circ\frac{U}{}$ entraîne $\frac{d\xi}{}\circ\frac{}{dx}$ voisin de ——— à une rotation *constante* près.

On a alors

$$(4)\qquad \begin{cases} 4\ \frac{d^2\xi}{}\circ\left\{\frac{h}{dx}\ \boxed{}\ \frac{h}{}\ ;\ \frac{h}{}\ \boxed{}\ \frac{h}{}\right\} + \circ\frac{X}{} = 0, \\ 4K^{ij(kl)}\frac{d^2\xi^l}{dx^i\,dx^k} + X^j = 0. \end{cases}$$

Seule l'équation (2) peut être rigoureuse. L'équation (3) est une équation approchée valable pour les corps peu déformables. L'équation (4) (qui est classique) est une équation approchée valable pour les corps à la fois déformables et de forme massive.

Élasticité isotrope du premier ordre. — Posons

$$\frac{d\xi}{}\circ\frac{}{dx}\ \frac{}{dx}\circ\frac{d\xi}{} = \text{———} + \frac{V}{}\circ\frac{V}{}$$

$$U_1 = V_1 = \left[\frac{d\xi}{}\circ\frac{}{dx}\ \frac{}{dx}\circ\frac{d\xi}{}\right]$$

λ et μ étant deux constantes, l'équation (2) prend la forme

$$(2\,a)\qquad (\lambda+\mu)\ \frac{d^2\xi}{}\circ\left\{\frac{}{dx}\frac{}{dx}\circ\frac{d\xi}{}\ ;\ \frac{}{dx}\frac{}{dx}\circ\frac{d\xi}{}\right\} + \mu\ \boxed{dx}\circ\frac{d^2\xi}{dx} + \circ\frac{X}{}$$
$$+\,\mu\ \circ\left\{\frac{V}{}\ ;\ \frac{V}{}\right\}\frac{dx}{dx}\circ\frac{d^2\xi}{} + \mu\ \circ\left\{\frac{U}{}\ ;\ \frac{U}{}\right\}\frac{dx}{dx}\circ\frac{d^2\xi}{} + \frac{\lambda}{2}\,U_1\ \boxed{dx}\circ\frac{d^2\xi}{dx} = 0$$

Si le corps est peu déformable, on peut négliger les trois derniers termes

$$(3\,a)\qquad \begin{cases} (\lambda+\mu)\ \frac{d^2\xi}{}\circ\left\{\frac{}{dx}\frac{}{dx}\circ\frac{d\xi}{}\ ;\ \frac{}{dx}\frac{}{dx}\circ\frac{d\xi}{}\right\} + \mu\ \boxed{dx}\circ\frac{d^2\xi}{dx} + \circ\frac{X}{} = 0, \\ (\lambda+\mu)\frac{d^2\xi^l}{dx^j\,dx^k}\frac{d\xi^l}{dx^k}\frac{d\xi^h}{dx^j} + \mu\frac{d^2\xi^h}{dx^l\,dx^l} + X^h = 0. \end{cases}$$

Enfin si, en outre, le corps est de forme massive

$$(4\,a)\quad \begin{cases} (\lambda+\mu)\; d^2\xi \circ \dfrac{dx}{dx} + \mu\; \dfrac{dx}{dx} \circ d^2\xi + \circ X = 0, \\ (\lambda+\mu)\dfrac{d^2\xi^i}{dx^i\,dx^j} + \mu\dfrac{d^2\xi^j}{dx^i\,dx^i} + X^j = 0 \qquad \text{(équation de Lamé).} \end{cases}$$

Les domaines de validité de (2 *a*), (3 *a*) et (4 *a*) sont les mêmes que ceux de (2) (3) et (4).

(*) Séance du 17 mars 1958.

(1) *Compte rendus*, 246, 1958, p. 1962.

MÉCANIQUE DES SOLS. — *Étude de la dureté des épontes dans les mines par des méthodes statistiques.* Note (*) de M. **Bertrand Schwartz**, présentée par M. Georges Darmois.

1. Dans une précédente Note, nous avons déjà exposé le but poursuivi et le principe de la méthode. Rappelons seulement que, au cours d'une période quelconque :

— l'enfoncement d'un étançon a été défini par la différence $Cj - Ct$;

— l'efficacité de cet étançon est appréciée par le rapport $D = Ct/Cj$;

— cette efficacité donne une idée sur la « dureté des épontes » si l'étançon coulisse à charge constante, ce qui est le cas des étançons hydrauliques qu'on utilise alors comme étalon.

Mais les épontes n'ont pas une dureté uniforme et homogène et l'on observe des variations dans trois directions :

— le long du front;

— dans le sens XX (*fig.* 1);

— normalement au front, dispersion selon la direction *yy*, (*fig.* 1);

— normalement aux épontes elles-mêmes, selon la nature des bancs.

C'est pour tenir compte des deux premières dispersions qu'on a utilisé le schéma statistique exposé dans la première Note, les variations dans la direction normale aux épontes étant étudiées grâce à la comparaison de périodes successives depuis la pose jusqu'à la dépose, de chaque étançon (durée totale, 2 à 4 jours). Après étude, nous avons décidé de considérer comme période unitaire, la période correspondant à chaque avancement : à la fin de chaque avancement, une nouvelle ligne d'étançons est en effet mise en place, en utilisant (*voir fig.* 2), les étançons les plus éloignés du front. Nous appelons donc période 1, la période pendant laquelle l'étançon est en première ligne c'est-

à-dire le plus près du front, période 2, celle où l'étançon est en ligne 2 et ainsi de suite.

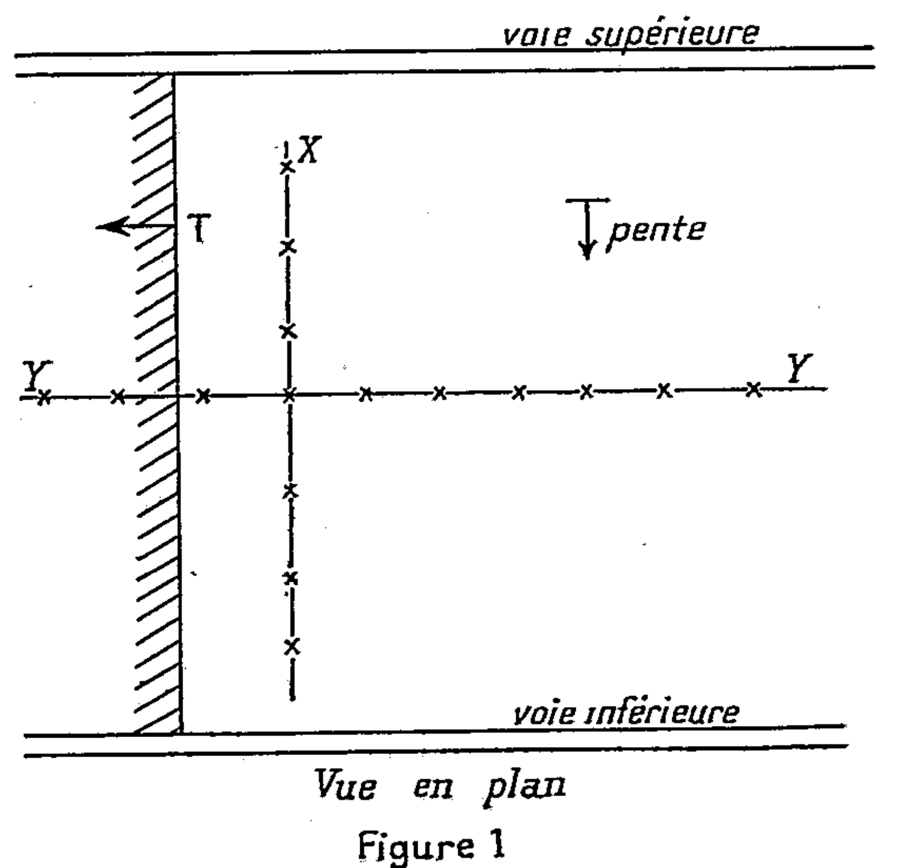
Nous voyons ainsi que la campagne de mesures nous apporte un tableau de C*t*, C*j* par type d'étançon et semelle et par période. En adoptant les notations suivantes : N, étançon normal; H, étançon hydraulique; O, semelle; on voit qu'on aura quatre tableaux désignés respectivement par :

N, tableau des étançons normaux sans semelle;

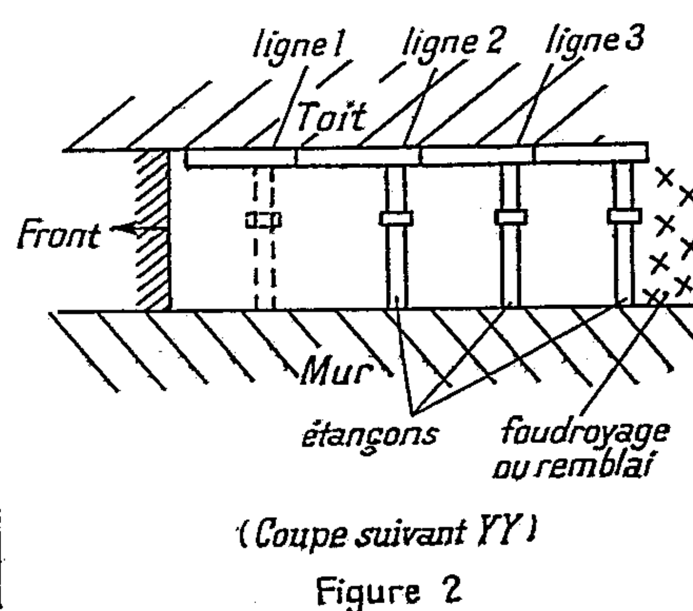
H, tableau des étançons hydrauliques sans semelle;

N, tableau des étançons normaux sur semelle;

H, tableau des étançons hydrauliques sur semelle.



Vue en plan
Figure 1



(Coupe suivant YY)
Figure 2

S'il y a deux périodes, il y aura huit tableaux, l'indice 1 représentant la première période, l'indice 2 la deuxième. Par exemple $\mathbf{H}_2$ représente le tableau des C*t*, C*j* de la période où l'étançon est en deuxième ligne (étançon hydraulique sur semelle).

2. Nous reprendrons notre méthode de dépouillement pour en montrer la portée. Sur une campagne de mesure, à titre d'exemple : Campagne effectuée à la fosse 3 d'Hénin-Liétard dans le Pas-de-Calais en 1957. Durée : 4 semaines.

a. Dureté initiale. — Tableau utilisé H_1. On trouve $D_1 = 41\ \%$, $r_1 = 0,24$. Étant donné que D varie entre 0 et 0,90 % en moyenne dans l'ensemble des campagnes dureté médiocre. $r_1 = 0,24$ traduit une homogénéité très médiocre.

b. Dégradation (en profondeur, c'est-à-dire normale aux épontes). — Tableaux utilisés pour comparaison H_1, H_2. On trouve $D_1 = 41\ \%$, $D_2 = 73\ \%$. Il y a donc amélioration qui s'accompagne d'une augmentation de l'homogénéité ($r_1 = 0,24$, $r_2 = 0,64$).

c. Responsabilités respectives du toit et du mur : Tableaux H_1, H_2 contre $\mathbf{H}_1$,

$\mathbf{H}_2$. $D_1 = 41$ %, $\mathbf{D}_1 = 40$ %, de même $D_2 = 73$ % contre $\mathbf{D}_2 = 73$ %, aucune amélioration (les *r* sont également semblables). Donc pas d'amélioration, le mur étant dur, la semelle large n'y fait rien. Puisqu'en première ligne, il y a enfoncement, c'est que le toit en est responsable. Puisque après la première ligne, il n'y a plus enfoncement (§ *b*) c'est qu'il y a un faux toit, qu'on a intérêt à abattre avec le charbon (épaisseur déterminée au paragraphe *b*).

d. Force portante des étançons normaux : Tableaux utilisés $\mathbf{N}_1$, $\mathbf{N}_2$ contre $\mathbf{H}_1$, $\mathbf{H}_2$. On trouve :

$\mathbf{N}_1$, $D_1 = 55$ % contre $\mathbf{H}_1$, $D_1 = 40$ %. Puisque tous les étançons sont sur la même semelle, c'est que la charge des N en ligne 1 est inférieure à celle des hydrauliques. Or, le fabricant prétendait que, dès la pose, ses étançons devaient avoir beaucoup plus. Ceci est dû en particulier au serrage (1).

$\mathbf{N}_2$, $D_2 = 70$ % contre $\mathbf{H}_2 = 73$ %. Résultats semblables, ce qui est logique la charge des étançons normalement croissant avec le coulissement. Nous ne parlerons pas des *r* pour ne pas alourdir.

e. Forme des bases des étançons normaux comparée à celle des étançons hydrauliques : Tableaux utilisés N_1, N_2 contre H_1, H_2.

N_1, $D_1 = 33$ % contre H_1, $D_1 = 40$ %. La charge du N est, d'après ce qui précède, inférieure à celle du H et cependant le N s'enfonce plus que le H. C'est que son pied est de forme différente (le N a une forme plate et carrée, le H est un hémisphère).

De même pour la ligne 2. Quant aux *r* des N, ils sont très faibles (0,14 et 0,26) ce qui correspond toujours au fait que, plus les terrains sont tendres, plus ils sont irréguliers.

Conclusion. — En résumant ce que nous venons de trouver, nous pourrons dire que le mur est dur, donc que les semelles y sont inutiles. Par contre, le toit comporte un faux toit de quelques centimètres, qu'il faut enlever. Enfin, les étançons sont mal serrés, d'où des courbes caractéristiques inférieures à celles promises par le fabricant.

Remarque. — Une étude plus poussée permet même de trouver les interactions des différents facteurs. Par exemple : comportement d'un étançon normal selon qu'il est à coté d'un étançon hydraulique avec ou sans semelle.

3. De telles campagnes ne demandent qu'un homme pendant quatre semaines et un matériel courant (les étançons hydrauliques sont suffisamment nombreux actuellement pour qu'on puisse en utiliser ainsi dans chaque taille). Les mesures sont uniquement des mesures des longueurs, il n'y a aucun appareil de pression. Elles nous permettent d'évaluer toutes les caractéristiques des terrains et du soutènement. Elles sont donc d'un emploi simple et constant.

(*) Séance du 10 mars 1958.

(1) SCHWARTZ, *Industrie Minérale*, 15 décembre, p. 1114-1156.

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *Sur la Mécanique ondulatoire du photon de masse nulle.* Note (*) de M. **Robert Potier**, présentée par M. Louis de Broglie.

La présente Note décrit une théorie du photon de masse nulle qui rend compte du champ coulombien. Une interprétation de l'invariance de jauge est proposée.

On sait les difficultés qu'a rencontrées la théorie quantique des champs quand elle a cherché à tenir compte du champ coulombien. Dans sa Théorie du photon [1]. M. Louis de Broglie a proposé d'imaginer que la masse propre du photon, quoique infime, n'est pas rigoureusement nulle. Cette conception qui réussissait parfaitement à expliquer les phénomènes électromagnétiques, avait l'inconvénient de détruire l'invariance de jauge.

Gupta [2] et Bleuler [3] ont montré qu'une modification convenable de la condition de Lorentz, jointe à l'introduction d'une métrique indéfinie permet de garder pour le photon une masse propre rigoureusement nulle, donc de maintenir l'invariance de jauge.

Nous nous proposons de formuler une Mécanique ondulatoire du photon de masse nulle, qui unifiera les deux points de vue.

Si nous désirons faire intervenir des photons scalaires, à côté des photons de Maxwell, nous devons constituer comme suit la fonction d'onde du photon : un scalaire A_0, un quadrivecteur A^i, un tenseur antisymétrique de rang deux : A^{ij}.

Nous supposons que :

1° La masse du photon est nulle. Donc $\square A = 0$.

2° Il existe un quadrivecteur-courant $\mathcal{V}(A, \overline{A})$ dont la quadri-divergence est nulle.

3° A satisfait à un système d'équations linéaires aux dérivées partielles du premier ordre, invariant par les transformations de Lorentz.

Le seul ensemble d'équations satisfaisant à 1°, 2° et 3° s'écrit :

$$\mathcal{V}^k(\overline{A}, A) = i\left\{\overline{A}_0 A^k - A_0 \overline{A}^k + \sum_j A_j \overline{A}^{kj} - \overline{A}_j A^{kj}\right\}; \tag{1}$$

$$\left\{\begin{array}{l} A_0 = \partial_k A^k, \\ \partial_k A_h - \partial_h A_k = A_{kh}, \\ \partial^j A_0 - \partial_k A^{jk} = 0, \end{array}\right. \tag{2}$$

(ici, on a $\overline{A} = A^*$).

(1) et (2) sont conformes au schéma que nous avons proposé pour la théorie générale des particules à spin.

Le système (2) comprend 11 équations et 11 fonctions inconnues. Il équivaut au système des équations de Maxwell si $A_0 = 0$.

Le produit scalaire de deux fonctions d'onde A et B est donné par la formule

$$(3)\qquad \langle B \mid A \rangle = i \iiint_{\sigma} \sum_{k} \left\{ \overline{B}_0 A^k - A_0 \overline{B}^k + \sum_{j} \left(A_j \overline{B}^{kj} - \overline{B}_j A^{kj} \right) \right\} d\sigma_k.$$

Il existe deux types d'onde plane solutions de (2), dérivées des deux potentiels quadrivecteurs :

$$A^4 e^{i\omega(x_3 - x_4)} \qquad \text{(seule composante non nulle)},$$

ou bien

$$A^1 e^{i\omega(x_3 - x_4)} \qquad \text{(seule composante non nulle)}.$$

Dans le premier cas, le carré scalaire $\langle A \mid A \rangle$ est du signe contraire de celui de ω, dans le second il est du signe de ω. Le premier cas est celui des photons « scalaires », le second celui des photons de Maxwell. On voit que si l'on se limite aux solutions à énergie positive, comme le propose M. Louis de Broglie ([1]), les ondes des photons proprement dits ont un carré scalaire positif, et celles des photons scalaires, un carré scalaire négatif. Nous avons montré ([4]) qu'une telle métrique indéfinie de l'espace de Hilbert de la particule unique induit, d'une façon univoque, la métrique indéfinie de l'espace de Fock du vecteur d'état. La superquantification du système (1) et (2) par la méthode de la covariance quantique donne exactement la métrique indéfinie de Gupta et Bleuler. Nous devons observer, cependant, que ce résultat est automatiquement obtenu comme conséquence des postulats très généraux 1°, 2° et 3°.

Le succès de l'introduction d'une métrique indéfinie en théorie quantique du champ électromagnétique suggère une hypothèse : *les fonctions d'onde de carré scalaire positif représentent les particules individuellement décelables; les fonctions d'onde de carré scalaire négatif ne représentent pas de particules qui puissent être mises en évidence :* elles contribuent simplement à décrire des actions à distance analogues à la force de Coulomb.

Il existe des arguments assez forts en faveur d'une telle hypothèse :

a. Les équations d'onde relativistes sont souvent plus simples quand on admet la possibilité d'une métrique indéfinie. En effet, le caractère défini positif du carré scalaire ne peut résulter que de la séparation des états de spin de la particule, qui engendre une certaine complication analytique.

b. Il est souhaitable de pouvoir se donner arbitrairement la fonction d'onde de la particule sur une hypersurface de genre espace; dans le cas contraire, il convient de compliquer les hamiltoniens d'interaction. Or, cette donnée arbitraire n'est, la plupart du temps, possible, que si l'on admet le mélange des états de spin ([5]).

c. La seule théorie possible du photon de masse rigoureusement nulle comporte une métrique indéfinie, et cadre avec notre hypothèse. Il n'y a aucun avantage à en faire un cas rigoureusement isolé.

L'invariance de jauge. — Si Φ est une fonction satisfaisant à

(4) $$\square \Phi = 0,$$

l'ensemble :

(5) $$\begin{cases} A_0 = 0, \\ A_i = \partial_i \Phi, \\ A_{ij} = 0 \end{cases}$$

satisfait aux équations (2). (5) définit « une solution de jauge » du système (2).

D'après (1), le carré scalaire d'une solution de jauge est nul. On peut montrer que le produit scalaire d'une solution de jauge avec toute autre solution de (2) est nul, si les deux solutions sont à énergie positive (ou à énergie négative). Comme nous nous bornons aux solutions à énergie positive, il est possible d'affirmer que deux fonctions différant d'une solution de jauge définissent *le même point de l'espace de Hilbert.*

C'est là la signification profonde de l'invariance de jauge. Le terme d'interaction :

(6) $$\iiiint_{\sigma_1}^{\sigma_2} (\mathfrak{J}^{\lambda} A_{\lambda})\, d\tau$$

est lui-même insensible à la transformation $A_{\lambda} \to A_{\lambda} + \partial_{\lambda} \Phi$.

Donc il ne dépend de A qu'en tant que point de l'espace de Hilbert. Le vecteur d'état du système, ensemble de tenseurs de l'espace de Hilbert du photon, et l'équation d'évolution sont manifestement invariants de jauge.

(*) Séance du 17 mars 1958.

(1) L. DE BROGLIE, *Une nouvelle théorie de la lumière*, Paris, 1940.

(2) S. N. GUPTA, *Proc. Roy. Soc.*, 63, 1950, p. 681.

(3) K. BLEULER, *Helv. Phys. Acta*, 23, 1950, p. 567.

(4) R. POTIER, *Phys. Rad.*, 18, 1957, p. 422.

(5) Dans la théorie du photon que nous proposons, il y a mélange d'états de spin 0 et d'états de spin 1. Il est possible de se donner arbitrairement A^k sur une hypersurface de genre espace, ce qui suffit, compte tenu de la forme analytique de l'interaction électromagnétique.

ASTRONOMIE. — *Sur l'obtention de coordonnées d'étoiles par la méthode d'observation de hauteurs égales.* Note de M. **BERNARD GUINOT**, présentée par M. André Danjon.

Les observations effectuées à l'Observatoire de Paris à l'aide de l'astrolabe impersonnel A. Danjon, modèle O.P.L., nous ont fourni un petit catalogue d'étoiles d'une haute précision individuelle. Les erreurs systématiques de ce catalogue sont très petites, sous réserve d'erreurs constantes sur les ascensions droites et les déclinaisons.

On avait déjà montré dans un Mémoire antérieur (1), que les observations de hauteurs égales, faites à l'Observatoire de Paris à l'aide d'un astrolabe

impersonnel A. Danjon, avaient mis en évidence une erreur systématique des ascensions droites du FK 3, de la forme $\Delta\alpha_\delta$. Dans ce Mémoire, nous étudiions la possibilité de mesurer les coordonnées des étoiles avec un astrolabe : on peut obtenir les ascensions droites à une constante près ; les déclinaisons apparaissent moins simplement, mais on peut admettre qu'elles sont données à une constante près, si la déclinaison moyenne de l'ensemble des étoiles observées est connue avec une faible erreur (inférieure à 0",2, par exemple).

Cette méthode a été mise à l'épreuve sur les observations entreprises depuis juillet 1956 avec l'astrolabe, modèle O.P.L.

Pour la mesure de l'heure et de la latitude, nous observons 12 groupes de 28 étoiles du FK 3 et du FK 3 Supp. En un an, un groupe est observé une vingtaine de fois. On trouve que chacune des étoiles de ce groupe a un résidu moyen M connu avec un écart-type de l'ordre de 0",04. M, qui n'a pas de corrélation avec les propriétés physiques de l'étoile, est une fonction des erreurs $\Delta\alpha$ et $\Delta\delta$ des coordonnées de l'étoile. Mais, pour pouvoir exploiter l'ensemble des résidus des 12 groupes, il faut, au préalable, les exprimer par rapport à une origine commune.

Pour cela, nous établissons, par des observations en chaîne, un système de corrections à apporter aux résultats de chaque groupe, pour les ramener aux résultats moyens des 12 groupes s'ils pouvaient être observés simultanément. L'utilité de ces corrections de raccordement est évidente, pour l'étude de la rotation terrestre : mouvement par rapport à l'axe de rotation ([2]) et vitesse angulaire. Le programme d'observations a été établi pour déterminer le raccordement avec précision. Les corrections ne sont pas négligeables comme on peut en juger (tableau I).

TABLEAU I.

Corrections de raccordement à ajouter aux résultats des groupes : dx, à la correction de l'horloge, en 0s,0001 ; dy, à la latitude, en 0",001 ; dz, à la distance zénithale, en 0",001. Observations de 1956-1957.

Groupe..	a.	b.	c.	d.	e.	f.	g.	h.	i.	j.	k.	l.
dx...	+1	−100	+129	+7	+36	+39	+33	−96	−80	−97	+51	+82
dy...	+15	−13	+47	+12	+36	+12	−58	+20	−21	0	−26	−18
dz...	−73	+14	+24	+8	−74	+23	+18	+74	−32	+24	+29	−35

Désignons par $\mathfrak{M}$ le résidu rapporté à la moyenne des groupes. On obtient $\mathfrak{M}$ par la formule

$$\mathfrak{M} = \mathrm{M} - dx \cos\varphi \sin a - dy \cos a - dz,$$

a, représentant l'azimut de l'étoile et φ la latitude. On a alors la relation

$$\mathfrak{M} = - \cos\varphi \sin a \,\Delta\alpha - \cos \mathrm{S}\, \Delta\delta,$$

où S est l'angle à l'astre et où $\Delta\alpha$ et $\Delta\delta$ sont pris dans le sens Astrolabe-catalogue.

On obtient ainsi :

1° $\Delta\alpha$ pour toutes les étoiles observées à leurs deux passages Est et Ouest et pour les étoiles observées à un seul passage de déclinaison voisine de $+60°$ (pour ces étoiles, cos S diffère peu de zéro).

2° $\Delta\delta$ pour les étoiles observées à deux passages lorsque cos S n'est pas nul (pratiquement, pour les déclinaisons de $+20°$ à $+53°$ et de $+66°$ à $+78°$).

3° $\Delta\delta$ pour quelques étoiles circumméridiennes (δ voisin de $+20°$).

Les tableaux II et III donnent les résultats pour 115 étoiles du programme de détermination de l'heure et de la latitude.

TABLEAU II.

Corrections aux positions de quelques étoiles du FK 3 *en* 1957 (Astr. — FK 3).
Unités : $\Delta\alpha$, $0^s,001$, $\Delta\delta$, $0'',01$.

N°.	Δα.	Δδ.	N°.	Δα.	Δδ.	N°.	Δα.	Δδ.	N°.	Δα.	Δδ.
16...	+ 49	–	237...	+11	–	500...	–10	–	1572...	– 25	–
27...	– 9	–10	1173...	–	+25	550...	0	– 4	1575...	+ 11	–18
32...	+ 50	–	269...	–	+ 6	1397...	– 4	–	830...	– 16	–
1030...	+ 28	–	279...	– 7	– 9	1396...	–12	+34	836...	+ 1	–
42...	– 18	+16	280...	+55	–	1400...	–	0	853...	+ 11	–
1032...	– 18	–22	292...	+48	–	571...	+25	–	852...	– 14	+ 7
46...	+ 28	–20	296...	–30	0	598...	+15	–	859...	+ 3	+ 3
63...	+ 39	–	317...	+21	–	618...	–10	0	863...	– 1	–
66...	–	+ 8	1239...	+ 6	+14	627...	+ 1	–	869...	– 12	–38
1054...	+ 12	–	355...	+42	–	1440...	–30	–31	882...	+ 19	–
1068...	+ 20	– 4	358...	+10	+ 5	639...	–39	–	881...	– 5	–13
87...	+114	–24	371...	+ 7	–11	1465...	–	+55	893...	+112	+14
89...	+ 5	– 7	398...	+ 4	–	685...	+29	–	899...	+ 6	–
99...	– 22	–	403...	+59	+13	703...	–	– 3			
1089...	– 5	+ 5	405...	–13	– 7	714...	–12	–21			
1094...	– 4	+24	416...	– 3	–	1515...	+ 5	+ 4			
1096...	+ 54	–	417...	+ 3	–	1521...	– 6	+14			
122...	– 13	–	422...	– 1	+15	759...	+56	– 4			
129...	+ 3	–	1304...	–	+20	758...	– 7	–			
144...	– 11	+ 4	447...	+13	–	767...	– 7	–			
174...	– 6	–12	456...	+ 1	–	1539...	+20	– 5			
175...	– 12	–	1318...	–12	–12	782...	+ 3	–			
182...	– 15	–	466...	–	–23	783...	–25	–			
211...	– 11	+22	467...	– 1	–	803...	+ 2	–			
1157...	+ 19	–	472...	–13	+18	809...	–56	–21			

Ce petit catalogue, en dehors des erreurs constantes sur les deux coordonnées, ne doit présenter que des erreurs systématiques très réduites. L'erreur $\Delta\alpha_{\alpha}$ est estimée inférieure à $0^s,005$, elle ne croît pas avec la déclinaison. $\Delta\delta_{\alpha}$ est inférieure à $0'',05$. Quant aux erreurs en fonction de la déclinaison, elles paraissent négligeables. Il n'y a pas d'équation de magnitude ou de couleur décelable et l'organisation des observations élimine les éventuelles erreurs personnelles.

TABLEAU III.

Corrections aux positions de quelques étoiles du FK 3 Supp *en* 1957, (Astr. — FK 3).
Ces étoiles sont désignées par leur numéro G. C.

Unités : $\Delta\alpha$, $0^s,001$; $\Delta\delta$, $0'',01$.

N°.	Δα.	Δδ.	N°.	Δα.	Δδ.	N°.	Δα.	Δδ.
94...	+52	–	9581...	+43	–	18504...	+ 8	–
1136...	+ 4	–10	10707...	–	–15	19742...	0	–
2836...	+ 6	–	12496...	+ 2	–15	22398...	+42	–
3759...	+45	+ 8	12646...	+16	–	22802...	–	+21
4858...	+44	–	12761...	+19	–	25362...	0	–
6259...	+17	+ 4	14086...	+ 2	+15	26475...	+19	–
6288...	+57	+ 8	15162...	–	+15	26569...	–	+ 9
6556...	–33	– 7	15875...	+16	–			
8826...	0	–	16985...	+20	–			
8965...	+15	– 8	17225...	–11	+ 2			

Les erreurs individuelles sont de l'ordre de celles du meilleur des catalogues fondamentaux dans son état le plus récent : le FK 3 R.

Du point de vue des erreurs systématiques, nous nous trouvons en meilleur accord avec le catalogue N 30 et le catalogue PUα 1 de Poulkovo, qu'avec le FK 3.

On a entrepris l'observation d'un programme spécial pour établir un catalogue de plus de 300 étoiles fondamentales de déclinaisons comprises entre $+20°$ et $+78°$.

(1) B. GUINOT, *Bull. Ast.*, 20, 1956, p. 119.
(2) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1887.

(Observatoire de Paris.)

ACOUSTIQUE. — *Focalisations d'énergie créées par la propagation irrégulière du son.* Note (*) de M. **YVES ROCARD**, présentée par M. Francis Perrin.

Les variations de vitesse de propagation acoustique dues à la vitesse du vent et aux températures qui varient de place en place font tourner les fronts d'ondes sonores et focalisent ces mêmes ondes sur leurs divers trajets. Une formule est donnée pour apprécier ce dernier effet, et une application signalée à une échelle mettant en jeu de larges variations météorologiques.

Dans la propagation du son d'un point à un autre dans l'atmosphère, la vitesse de propagation varie de place en place, parce que la vitesse du son dépend de la température, et qu'elle se compose en outre avec la vitesse du vent. Un des effets de cette variation est de faire tourner le front d'onde, de sorte que le récepteur relève une direction d'émission inexacte. Si l'on note R le chemin parcouru à partir de l'émetteur, qui est en même temps le rayon de courbure du front d'onde, et z une direction en tout point normale à R, la rotation totale sur un trajet donné R est

$$\int_0^{\mathrm{R}} \frac{1}{c}\frac{\partial c}{\partial z}\,d\mathrm{R}$$

en première approximation, c étant la vitesse de propagation. Cette formule facile à obtenir convient en particulier à la détermination des trajectoires des ondes sonores qui reviennent sur terre après mirage dans la haute atmosphère plus chaude, au-delà de la zone de silence qui en résulte.

On peut aller plus loin et obtenir une formule qui donne la focalisation plus ou moins grande de l'énergie sonore le long d'une trajectoire donnée. Il suffit pour cela de considérer le front d'onde avec son rayon de courbure R qui, l'instant dt après, serait devenu $\mathrm{R}(1 + c\,dt/\mathrm{R})$ dans une atmosphère homogène. Si l'on tient compte d'une distribution non uniforme de la propagation on trouve que cette quantité est en fait

$$\mathrm{R}\left(1 + \frac{c\,dt}{\mathrm{R}} + \mathrm{R}\frac{\partial^2 c}{\partial z^2}dt\right).$$

L'angle dans lequel une quantité correspondante d'énergie sonore se propage et qui était dz/R à l'instant t est devenu

$$\frac{dz\left(1 + \dfrac{c\,dt}{\mathrm{R}}\right)}{\mathrm{R}\left(1 + \dfrac{c\,dt}{\mathrm{R}} + \mathrm{R}\dfrac{\partial^2 c}{\partial z^2}dt\right)} = \frac{dz}{\mathrm{R}}\left(1 - \mathrm{R}\frac{\partial^2 c}{\partial z^2}dt\right)$$

à l'instant $t + dt$.

Il s'ensuit que si l'on remplace $c\,dt$ par $d\mathrm{R}$, le produit des facteurs inverses pour tous les éléments $d\mathrm{R}_1$, $d\mathrm{R}_2$, etc.,

$$\left(1 + \frac{\mathrm{R}}{c}\frac{\partial^2 c}{\partial z^2}d\mathrm{R}_1\right)\left(1 + \frac{\mathrm{R}}{c}\frac{\partial^2 c}{dz^2}d\mathrm{R}_2\right)\cdots = 1 + \int_0^{\mathrm{R}}\frac{1}{c}\frac{\partial^2 c}{\partial z^2}\mathrm{R}\,d\mathrm{R}$$

représente le facteur global d'augmentation ou de diminution de l'énergie reçue par un récepteur au bout du trajet R, par rapport à ce que cette énergie serait en cas de propagation régulière avec $c = \mathrm{Cte}$. Il est entendu que $\partial^2 c/\partial z^2$ représente la courbure dans la variation de la vitesse du son, quand on s'écarte normalement à la trajectoire sonore. Cette courbure est due à la variation de la vitesse du vent et aux variations de température de l'air. Dans

certains problèmes le premier effet l'emporte et dans d'autres plutôt le second.

Il doit être entendu également que $\partial^2 c/\partial z^2$ s'évalue à une certaine échelle en rapport avec la longueur d'onde sonore à laquelle on s'intéresse. A la distance R d'une source, le rayon D de la première zone de Fresnel qui, en fait, assure la propagation à elle seule, est donné par $\pi D^2 = \lambda R$. Il faut donc mettre en évidence les variations $\partial c/\partial z$ et $\partial^2 c/\partial z^2$ sur des longueurs de l'ordre de D, mais prendre des moyennes sur des longueurs sensiblement plus petites.

En dehors de la question bien connue des zones de silence sonores, dont on rend compte par l'étude de la propagation dans le plan vertical, on peut citer des applications au bruit des avions entendus à quelques kilomètres, où l'échelle de variation est celle de la turbulence atmosphérique, et une application plus importante au cas des ébranlements atmosphériques à très basse fréquence, du type produit par l'éruption du Krakatoa (1883) ou du Grand Météore Sibérien (1907). Dans ce cas les longueurs d'onde sont de 40 à 60 km, les propagations s'étendent sur des milliers de kilomètres et les rayons D de Fresnel valent des centaines de kilomètres. C'est donc la situation météorologique générale qui, par la distribution des vents, commande la focalisation et finalement la réception plus ou moins forte de tels ébranlements.

Les signaux microbarographiques publiés par les Japonais sur les explosions thermonucléaires rentrent dans cette dernière catégorie. Avec de bonnes cartes météorologiques on peut se livrer à une évaluation grossière de la focalisation. Nous avons trouvé des cas où sur 5 000 km de portée, le facteur de focalisation précédemment défini varie de 0,5 à 2,7 pour des directions de propagation qui ne sont guère écartées que d'une dizaine de degrés. Il s'agit donc là d'un effet important, expliquant de grosses variations d'amplitude.

(*) Séance du 31 mars 1958.

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Rayonnement d'une fente fine parcourue par une onde progressive.* Note (*) de M. **Jacques Ernest**, présentée par M. Camille Gutton.

Nous exposons, dans cette Note, les conditions dans lesquelles rayonne une ligne à fente, parcourue par une onde progressive. Nous calculons en fonction de la fréquence. la vitesse de propagation de cette onde et l'affaiblissement dû au rayonnement.

Introduction. — Le but de cette étude est de rechercher les conditions de rayonnement d'une ligne parcourue par une onde progressive de vitesse de phase variable en fonction de la fréquence. La partie rayonnante de la ligne est une fente fine, de grande longueur, et de largeur a petite devant la longueur d'onde. Cette fente est pratiquée dans un plan métallique (P). Elle est complétée par une enceinte métallique de section rectangulaire, de largeur égale

à a, et de hauteur b. Cette enceinte forme un élément de guide d'onde ouvert sur la fente.

Une onde électromagnétique se propage dans le guide avec une vitesse de phase v_φ dépendant de la fréquence et toujours supérieure à c dans le cas d'une enceinte vide de substance, supérieure à $c/\sqrt{\varepsilon}$ dans le cas où l'enceinte est remplie d'une substance de constante diélectrique ε.

Étant donné les dimensions de l'enceinte, seul le mode transversal $TE_{0,1}$ peut se propager. Le vecteur électrique $\vec{E}$ est maximum dans le plan (P) et nul au fond de l'enceinte. La vitesse de phase de l'onde guidée v_φ est alors

$$v_\varphi = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon\left(1 - \frac{f_c^2}{f^2}\right)}},$$

f étant la fréquence d'excitation, et f_c la fréquence de coupure, égale à $c/4b$ pour une fente très étroite; f_c décroît lorsque la largeur de la fente augmente; ε est la constante diélectrique relative de la substance remplissant l'enceinte. Dans le cas où ε diffère de 1, il existe une fréquence $f_1 = f_c\sqrt{\varepsilon/(\varepsilon - 1)}$, pour laquelle v_φ est égale à c.

Calcul du rayonnement linéique de la fente. — Le guide d'onde ouvert sur la fente perd de l'énergie par rayonnement dans l'espace extérieur, par effet Joule dans les parois de l'enceinte, et éventuellement par pertes diélectriques. Dans les calculs qui suivent, nous négligerons les pertes par effet Joule et les pertes diélectriques. Par suite des pertes, la constante de propagation est $\Gamma = \gamma + iK_z$, avec $K_z = 2\pi f/v_\varphi$. Nous avons calculé γ en considérant le champ électromagnétique à l'intérieur du guide d'onde, de composantes : E_x, H_y, H_z et le champ rayonné, cylindrique d'axe Oz, de composantes E_φ, H_ρ, H_z.

Pour une fente très étroite, nous raccorderons les deux champs en écrivant que la circulation du vecteur électrique entre les deux bords de la fente est identique pour les deux champs, soit :

$$E_\varphi \frac{\pi a}{2} = E_x a.$$

Dans ces conditions, les composantes unitaires du champ électromagnétique sont :

Dans le guide :

$$E_x = -\frac{2K}{a}\cos\frac{\pi y}{2b}e^{-\Gamma z}e^{iKct}, \qquad H_x = 0,$$

$$E_y = 0, \qquad H_y = \frac{2i\Gamma}{a}\cos\frac{\pi y}{2b}e^{-\Gamma z}e^{iKct},$$

$$E_z = 0, \qquad H_z = -\frac{2i}{a}\frac{\pi}{2b}\sin\frac{\pi y}{2b}e^{-\Gamma z}e^{iKct}.$$

A l'extérieur :

$$E_\varphi = -iK\alpha H_1^{(2)}(\alpha\rho)\, e^{-\Gamma z} e^{iKct}, \qquad H_\varphi = 0,$$
$$E_\rho = 0, \qquad H_\rho = -\Gamma\alpha H_1^{(2)}(\alpha\rho)\, e^{-\Gamma z} e^{iKct},$$
$$E_z = 0, \qquad H_z = \alpha^2 H_0^{(2)}(\alpha\rho)\, e^{-\Gamma z} e^{iKct};$$

avec

$$K = \frac{2\pi f}{c}; \qquad \Gamma = \gamma + iK_z; \qquad \alpha^2 = K^2 + \Gamma^2 = K^2 - K_z^2 + \gamma^2 + 2i\gamma K_z;$$

$H_0^{(2)}$ et $H_1^{(2)}$ sont les fonctions de Hankel de deuxième espèce.

Écrivons le bilan d'énergie intéressant un élément de la fente, de longueur dz, en calculant la puissance traversant une section droite du guide :

$$P_z = \frac{c}{8\pi}\int_0^a\int_0^b \mathcal{R}[E_x H_y^*]\,dx\,dy$$

et la puissance rayonnée par un élément de la fente

$$dP_r = \frac{c\,dz}{8\pi}\int_0^\pi \mathcal{R}[\rho E_\varphi H_z^*]\,d\varphi.$$

L'égalité $dP_r = 2\gamma P_z\,dz$ donne la valeur de γ :

$$\gamma^2 - 2\gamma K_z \frac{b}{a} + K^2 - K_z^2 = 0,$$

soit

$$\gamma = K_z\frac{b}{a} - \sqrt{K_z^2\frac{b^2}{a^2} + K_z^2 - K^2}.$$

En fonction de f et de f_c :

$$\gamma = \frac{2\pi}{c}\,\frac{b}{a}\left[\sqrt{f^2 - f_c^2} - \sqrt{f^2 - f_c^2\left(1 + \frac{a^2}{b^2}\right)}\right].$$

Pour f suffisamment grand devant f_c :

$$\gamma \simeq \frac{\pi}{c}\,\frac{a}{b}\,\frac{f_c^2}{\sqrt{f^2 - f_c^2}}.$$

L'énergie rayonnée tend vers zéro lorsque la fréquence augmente. Pour la fréquence de coupure, la valeur de γ n'a plus de sens puisqu'il n'y a plus d'énergie propagée dans le guide. Seule l'expérience peut nous renseigner sur γ au voisinage de f_c.

La même théorie donne pour un guide rempli de diélectrique, une nouvelle valeur de γ :

$$\gamma \simeq \frac{\pi}{c}\,\frac{a}{b}\,\frac{f^2 - \varepsilon(f^2 - f_c^2)}{\sqrt{\varepsilon(f^2 - f_c^2)}},$$

γ s'annule pour $f_1 = f_c\sqrt{\varepsilon/(\varepsilon - 1)}$, c'est-à-dire lorsque v_φ est égal à c.

Le champ rayonné devient évanescent.

Ce phénomène est de même nature que celui de la réflexion totale en optique.

L'onde guidée peut se représenter par la composition des ondes incidente et réfléchie par l'interface air-diélectrique, et par le fond de l'enceinte. La vitesse de phase de cette combinaison est fonction de l'angle d'incidence i de telle sorte que

$$\sin i = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon}} \frac{1}{v_\varphi}.$$

Il y a réflexion totale lorsque $v_\varphi = c$, soit $\sin i = 1/\sqrt{\varepsilon}$.

Au-delà de cette limite, l'onde extérieure est évanescente ; en deçà il y a réfraction et passage d'énergie dans le second milieu. L'angle de réfraction donne la direction dans laquelle rayonne l'énergie.

Qu'il y ait diélectrique ou non, l'angle défini par $\sin r = 1/v_\varphi$ correspond à la direction du lobe principal du diagramme de rayonnement.

(*) Séance du 31 mars 1958.

LUMINESCENCE. — *Modèle hydrogénoïde des niveaux d'impureté dans un cristal ionique : constante diélectrique effective pour les états excités.* Note (*) de M. **Daniel Curie**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Dans un cristal *ionique*, les niveaux énergétiques d'un électron capturé par une charge $+e$ (modèle hydrogénoïde) ne constituent pas un spectre hydrogénoïde, la constante diélectrique effective $K_e(n, l)$ intervenant dans le calcul du niveau (n, l) dépendant du niveau considéré. Expression de K_e pour les premiers niveaux excités ; K_e ne tend pas vers K_0 pour n élevé.

Le cristal sera défini par ses constantes diélectriques K statique et K_0 en haute fréquence, et traité comme un milieu continu au repos.

L'introduction d'une charge $+e$ crée un potentiel coulombien :

$$U(r) = -\frac{e^2}{Kr}$$

pouvant capturer un électron. Dans un cristal covalent (germanium), on obtient ainsi un spectre d'états localisés, hydrogénoïde aux effets « de cœur » et d'anisotropie près. Par contre dans un cristal ionique le potentiel agissant sur l'électron est la somme de $U(r)$ et du potentiel $V_i(r)$ créé par la polarisation ionique du milieu cristallin :

$$V_i(r) = -e^2\left(\frac{1}{K_0} - \frac{1}{K}\right)\varphi(r),$$

$$\varphi(r) = \int |\psi(\rho)|^2 \frac{1}{|\vec{r} - \vec{\rho}|} d\vec{\rho}.$$

On peut tenir compte de cette polarisation ([1]), ([5]) par l'introduction dans

la formule de Bohr d'une « constante diélectrique effective » K_e. Le calcul de K_e est bien connu pour l'état fondamental $1s$; il s'effectue d'une manière analogue pour l'état de nombres quantiques (n, l). Soit $\bar{v}$ la valeur moyenne du potentiel $v(r)$:

$$\bar{v} = \int |\psi(r)|^2 v(r)\, d\vec{r}$$

que nous posons égale à $2p/a$, où a est le rayon de l'orbite de Bohr, déterminant ainsi p. *La constante diélectrique effective* pour le calcul du niveau $\psi(n, l)$ est alors

$$(1) \qquad \frac{1}{K_e(n, l)} = \frac{1}{K} + \left(\frac{1}{K_0} - \frac{1}{K}\right) p(n, l),$$

le rayon de l'orbite de Bohr

$$(2) \qquad a(n, l) = K_e n^2 a_0, \qquad a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}.$$

L'énergie d'activation thermique du niveau [9] est

$$(3) \qquad E(n, l) = \frac{R}{n^2 K_e^2}, \qquad R = \frac{me^4}{2\hbar^2}$$

et *l'énergie d'activation optique* [9]

$$(4) \qquad h\nu(n, l) = \frac{R}{n^2 K_e}\left[\frac{1}{K} + \left(\frac{1}{K_0} - \frac{1}{K}\right) 3p\right].$$

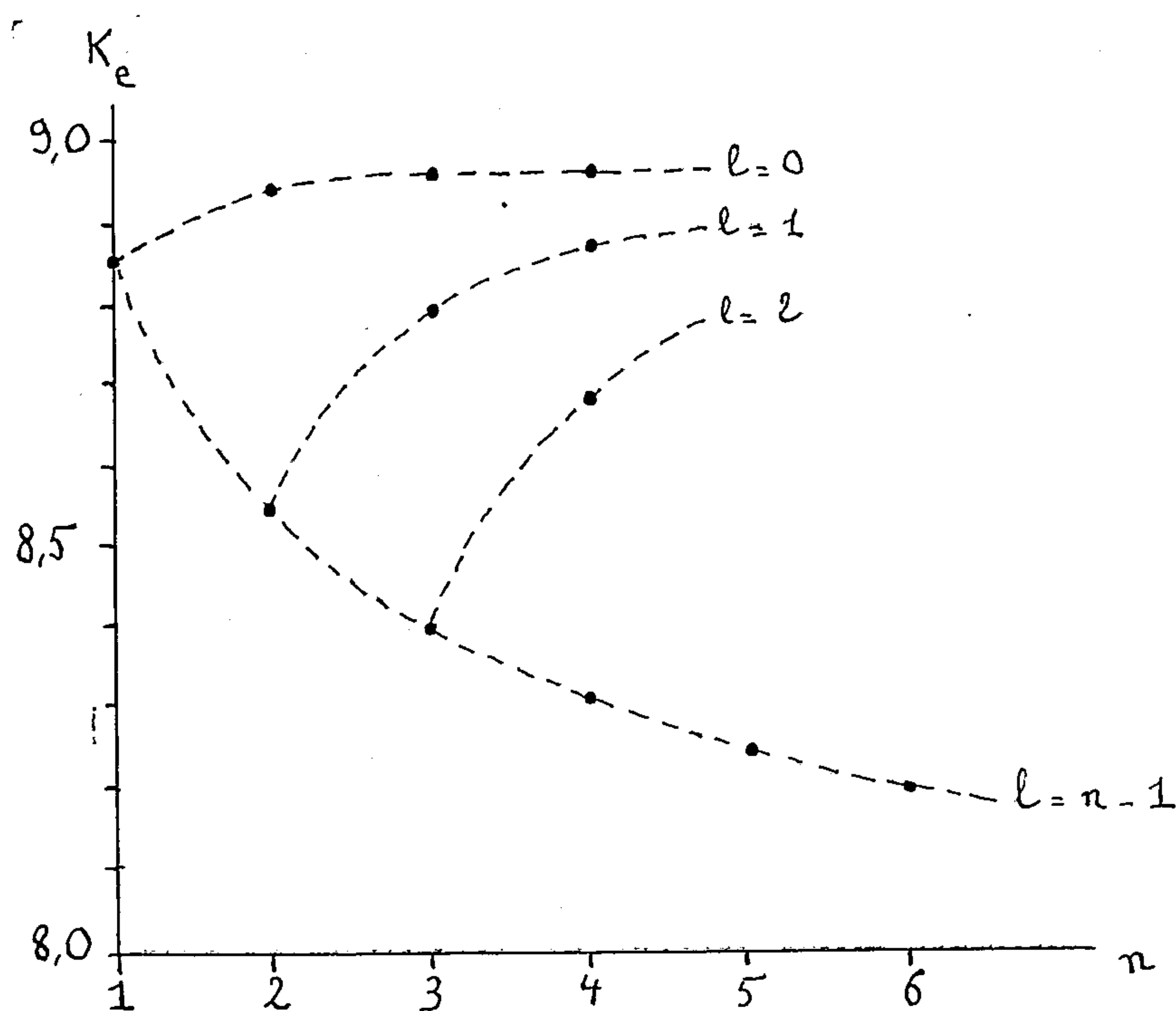
Pour effectuer le calcul numérique de p, nous avons supposé les $\psi(n, l)$ à symétrie sphérique, même lorsque $l \neq 0$, c'est-à-dire tenu compte de la distribution radiale du ψ [6], mais remplacé par la distribution angulaire par le facteur constant $1/2\sqrt{\pi}$. Simpson [2] avait déjà évalué $h\nu$ pour l'état $2p$, en tenant compte de la distribution angulaire du ψ : le résultat que nous obtenons en la négligeant est identique. De plus lorsque la symétrie du cristal (par exemple cubique) n'impose pas le choix d'axes privilégiés, on a pu se demander s'il n'était pas plus satisfaisant d'utiliser les ψ ainsi « symétrisés » [7].

Le paramètre p qui détermine, par (1), *la constante diélectrique effective* est donné par le tableau suivant :

l. n	1.	2.	3.	4.
0	$\frac{5}{16}$	$\frac{77}{256}$	$\frac{153}{512}$	$\frac{19\,541}{65\,536}$
1	–	$\frac{93}{256}$	$\frac{1\,987}{6\,044}$	$\frac{20\,413}{65\,536}$
2	–	–	$\frac{793}{2\,048}$	$\frac{22\,373}{65\,536}$
3	–	–	–	$\frac{26\,331}{65\,536}$

Pour les états *s*, ce paramètre reste très peu différent de 0,3; pour $l=n-1$, il tend très lentement vers 1/2.

La constante diélectrique effective ne tend pas vers K_0 *pour n élevé;* elle varie relativement peu, suffisamment cependant pour produire des écarts appréciables au spectre hydrogénoïde.



Constante diélectrique effective pour l'état fondamental et les divers états excités dans Cd S, en admettant : $K=11,6$; $K_0=5,85$.

Par contre *la constante diélectrique* K_0 *intervient ;*

a. dans le calcul du spectre d'absorption menant de l'état 1*s* à un état de *n* élevé [Mott (¹)] : le niveau (n, l) étant alors situé, non dans son propre potentiel, mais dans le potentiel créé par la polarisation des ions relative à l'état 1*s* (principe de Franck et Condon), lequel est en $e^2/K_0 r$ à grande distance;

b. lors de la capture radiative d'un électron libre par le niveau (n, l) (³) : ainsi dans un cristal ionique les spectres d'absorption et d'émission correspondant à une impureté hydrogénoïde ne coïncident pas, contrairement à ce qui est observé expérimentalement pour les spectres attribués à l'exciton (⁸).

(*) Séance du 31 mars 1958.

(¹) N. F. Mott et R. W. Gurney, *Electronic Processes in Ionic Crystals.*, Oxford, 1950, p. 81-87, 115 et 161.

(²) J. H. Simpson, *Proc. Roy. Soc.*, A 197, 1949, p. 269.

(3) K. LEHOVEC, *Phys. Rev.*, 92, 1953, p. 253.

(4) S. I. PEKAR, *Untersuchungen über die Elektronen theorie der Kristalle*, Berlin Akademie-Verlag 1954, p. 24-29 et 116-122.

(5) D. CURIE, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 579 ; *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 16 ; 18, 1957, p. 214.

(6) L. PAULING et E. WILSON, Mc Graw Hill Co., 1935, p. 135.

(7) R. S. KNOX et D. L. DEXTER, *Phys. Rev.*, 104, 1956, p. 1251.

(8) E. GRILLOT, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 822.

(9) Pour simplifier, nous supposons la masse effective égale à l'unité. De plus nous acceptons l'équation de Wannier sans discuter de l'approximation ainsi effectuée.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Période du premier état excité du molybdène* 95.

Note (*) de M. **JACQUES QUIDORT**, présentée par M. Francis Perrin.

La période du premier état excité de ^{95}Mo a été mesurée par coïncidences différées entre deux rayonnements γ émis après la capture K de ^{95}Tc (60 j). La valeur trouvée est $(7,7 \pm 0,3).10^{-10}$ s.

La désintégration de ^{95}Tc a déjà été étudiée par plusieurs auteurs (1), (2), (3) et a conduit au schéma indiqué sur la figure 1.

Dans un travail récent, Mc Gowan et Stelson (4) ont étudié l'excitation coulombienne du premier niveau de ^{95}Mo. Ils mesurent, d'une part, la probabilité réduite de la transition de desexcitation de ce niveau $B(E_2) = 0,53.10^{49}$ cm^4) et d'autre part, à l'aide d'une mesure de polarisation du rayonnement γ émis, le rapport $\delta = 0,6 \pm 0,2$ de l'amplitude E_2 à l'amplitude M_1 de cette transition. Les auteurs déduisent des résultats précédents une période globale de $7,64.10^{-10}$ s.

Nous avons mesuré la période du premier niveau excité de ^{95}Mo par la désintégration de ^{95}Tc avec un montage à coïncidences différées entre le rayonnement γ de 570 keV et le rayonnement de 203 keV (*fig.* 1).

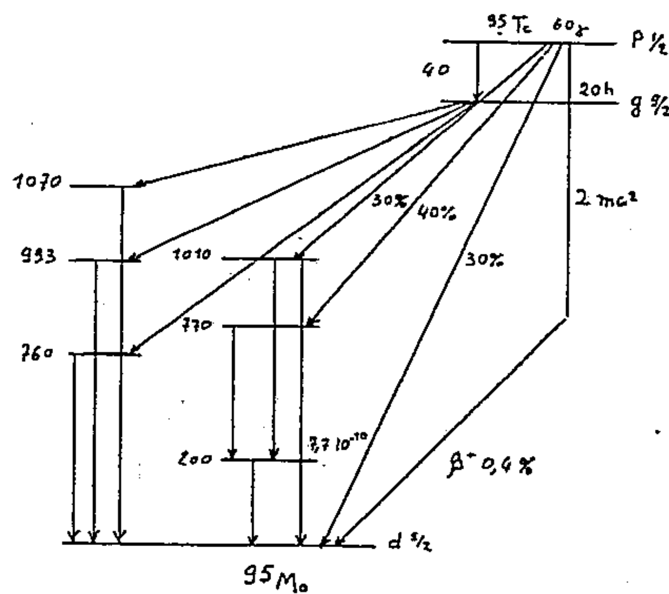


Fig. 1.

Ces rayonnements γ étaient détectés à l'aide de cristaux d'iodure de sodium Harshaw type X4 L4 de $2,5 \times 2,5$ cm associés à des photomultiplicateurs EMI 6097.

Ces deux photomultiplicateurs avaient été sélectionnés pour leur grande sensibilité de photocathode (55 μA/lm). La tension de 2 300 V qui leur était appliquée, permet d'avoir un gain de 10^8. Il est donc ainsi possible de déclencher les circuits de coïncidence dès l'apparition du second photoélectron.

La formule de Post et Schiff (5) prédit alors dans notre cas une « pente » ($T_{1/2}$ correspondant à un rapport $\tau_{1/2}$ des nombres de coïncidences) de 4.10^{-10} s pour une courbe de coïncidences instantanées.

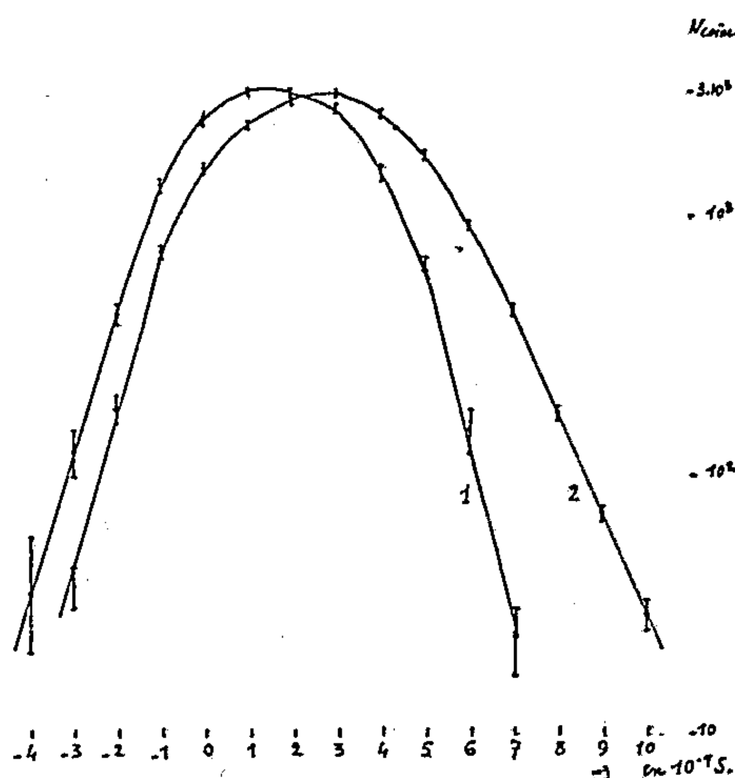


Fig. 2.

Cette dernière a été obtenue expérimentalement (*fig.* 2, courbe 1) en utilisant les rayonnements γ d'annihilation des positons de ^{22}Na. Au circuit de coïncidences utilisé ici, du type Bell et Graham (6), est adjoint un système à sélection d'énergie sur les deux voies lentes. Sur l'une d'elles on sélectionne le pic photoélectrique de l'un des rayonnements de 511 keV, la seconde voie enregistre les électrons Compton de l'autre rayonnement au voisinage de 200 keV.

La « pente » obtenue (5.10^{-10} s) est un peu supérieure à la valeur de Post et Schiff où l'on n'a pas tenu compte des fluctuations propres aux photomultiplicateurs.

Les résultats des mesures de coïncidences différées sont indiqués sur la figure 2, courbe 2. La valeur de la période recherchée est de $(7,7 \pm 0,3).10^{-10}$ s, en bon accord avec la valeur déduite des expériences d'excitation coulombienne (4).

(*) Séance du 31 mars 1958.

(1) MEDICUS et al., *Helv. Phys. Acta*, 23, 1950, p. 299.
(2) GOLDHABER et HILL, *Rev. Mod. Phys.*, 24, 1952, p. 179.
(3) C. LÉVI et L. PAPINEAU, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1358.
(4) Mc GOWAN et P. H. STELSON, *Phys. Rev.*, 109, 1958, p. 901.
(5) POST et SCHIFF, *Phys. Rev.*, 80, 1950, p. 1113.
(6), BELL, GRAHAM et PETCH, *Canad. J. Phys.*, 30, 1952, p. 35.

RÉSONANCE NUCLÉAIRE. — *Effet de polarisation nucléaire dans les liquides et les gaz adsorbés sur les charbons.* Note (*) de MM. **Edmond Erb**, **Jean-Loup Motchane** et **Jean Uebersfeld**, présentée par M. Francis Perrin.

L'objet de la présente Note est de préciser les caractéristiques d'un effet de polarisation nucléaire que nous avons observé dans du benzène adsorbé sur du charbon. Une équation phénoménologique est proposée pour ce phénomène qui a été observé également dans les gaz.

Dans une précédente Note ([1]), nous avons indiqué l'existence d'un effet de polarisation nucléaire des protons du benzène adsorbé sur du charbon, dont la résonance électronique est saturée. Toutefois, les caractéristiques du phénomène sont nettement différentes de celles de l'effet Overhauser classique.

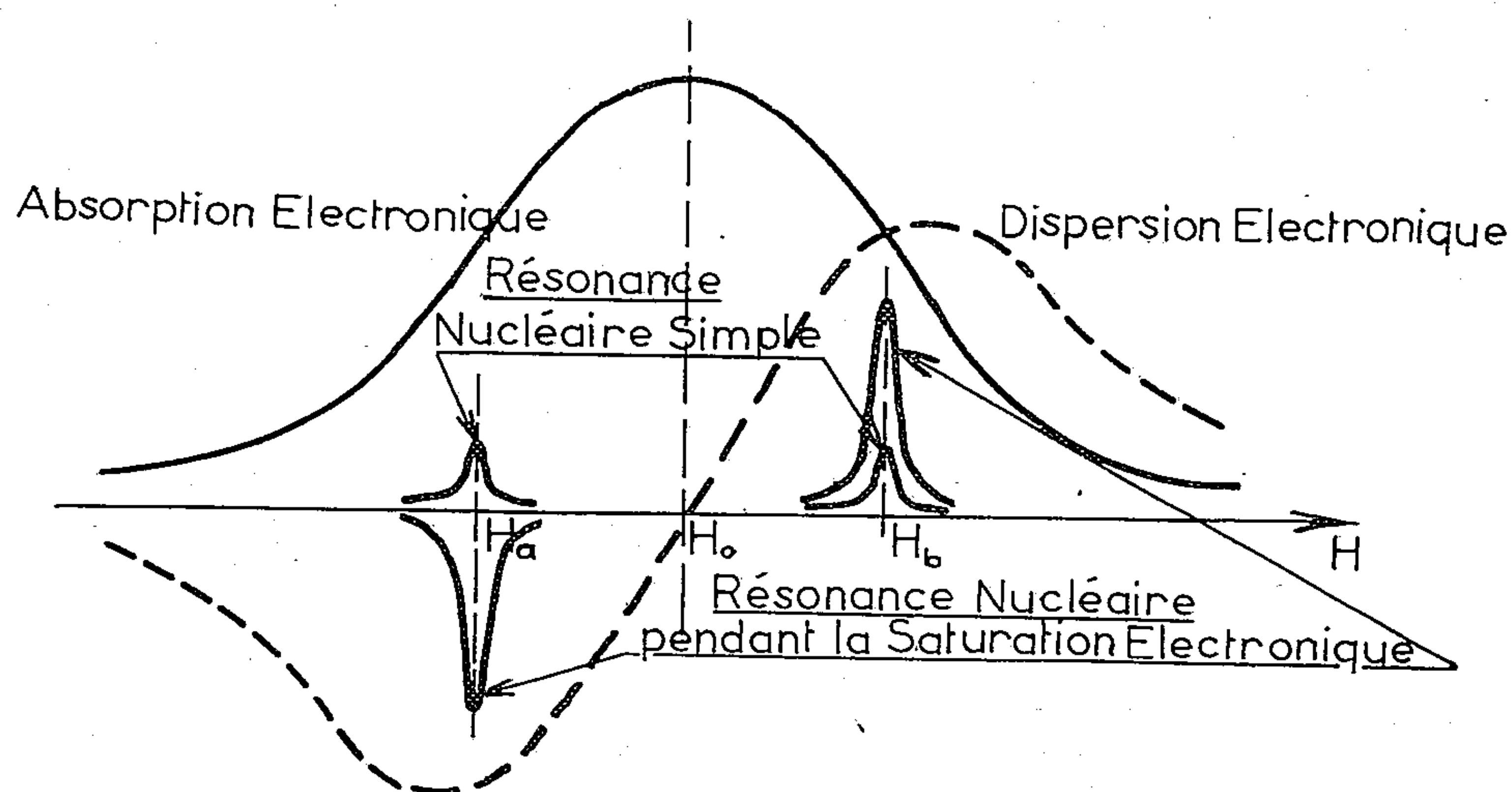


Fig. 1.

1. *Résultats expérimentaux.* — La raie de résonance électronique du charbon est beaucoup plus large (environ 5 gauss) que celle de résonance nucléaire des protons du benzène. Soit ω_N et ω_E, les fréquences de résonance nucléaire et électronique correspondant à un champ magnétique H_0 (ici $H_0 \sim 3000$ gauss, $\omega_E \sim 9000$ MHz, $\omega_N \sim 14$ MHz) la résonance électronique est saturée par un champ H_1 de fréquence ω_E. La résonance nucléaire est observée pour une valeur du champ magnétique appliqué H légèrement différente de H_0 ($|H - H_0|$ reste de l'ordre de l'ordre de grandeur de ΔH à mi-hauteur de la raie de résonance électronique).

Si $H = H_a < H_0$ (*fig.* 1), la polarisation nucléaire sous l'effet de la saturation de la raie électronique décroît, s'annule, puis croît en sens inverse (*fig.* 2).

Pour un champ $H = H_b > H_0$, la saturation de la raie électronique produit un accroissement de la polarisation nucléaire (*fig.* 3).

Enfin, si $H = H_0$, le renforcement de la résonance nucléaire par saturation électronique devient pratiquement négligeable ; il peut se produire un phénomène de renversement de raie dû au balayage du champ sur lequel nous reviendrons ultérieurement.

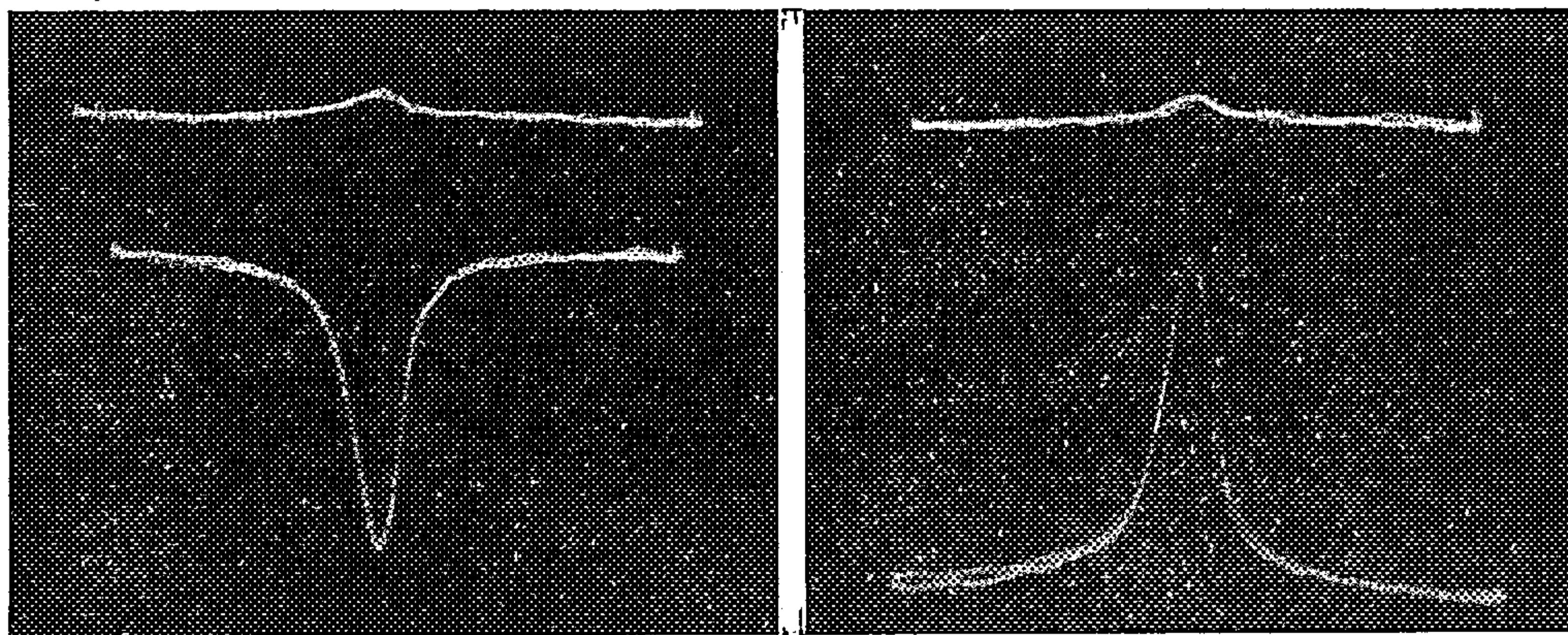


Fig. 2. Fig. 3.

Pour deux valeurs de H symétriques par rapport à H_0, le coefficient de renforcement de la polarisation obtenue (pour un champ H_1 donné) a la même valeur absolue.

Ce coefficient passe par un maximum pour des valeurs de H voisines de $H_0 \pm (\Delta H/2)$. Sa variation avec le champ H semble reproduire la dispersion paramagnétique du charbon.

2. *Équation phénoménologique.* — Le phénomène précédent ne peut être interprété dans le cadre de la théorie classique de l'effet Overhauser (2), (3). En effet, celle-ci prévoit un coefficient de renforcement maximum à la résonance électronique dont le signe dépend de la nature physique de l'interaction entre les spins électroniques et nucléaires (interaction scalaire ou dipôle-dipôle). Or il est difficile d'admettre que la nature de l'interaction change avec la position relative des raies de résonance électronique et nucléaire.

Nous nous proposons donc de remplacer l'équation phénoménologique de Solomon (3) qui s'écrit :

$$\frac{dI_z}{dt} = \lambda(I_z - I_0) + \mu(S_z - S_0), \tag{1}$$

où I_0 et S_0 sont les polarisations nucléaires et électroniques d'équilibre et I_z et S_z les composantes suivant H_0 des résultantes macroscopiques des spins nucléaires et électroniques, par l'équation :

$$\frac{dI_z}{dt} = \lambda(I_z - I_0) + \mu(S_z - S_0) + \nu S_x + \rho S_y. \tag{2}$$

où S_x, S_y, S_z désignent les composantes du spin électronique sur le trièdre mobile classique lié à H_1.

Cette équation revient à admettre que S_z n'est pas un bon nombre quantique pour les spins électroniques en présence de saturation. Si l'on suppose que dans notre cas particulier μ est négligeable devant ν et si l'on tient compte de ce que dans les conditions de saturation $S_y = 0$, l'équation (2) s'écrit :

$$\frac{dI_z}{dt} = \lambda(I_z - I_0) + \nu S_x. \qquad (3)$$

En régime permanent $dI_z/dt = 0$ et par suite :

$$I_z = I_0 - \frac{\nu}{\lambda} S_x. \qquad (4)$$

L'équation (4) rend compte des résultats expérimentaux puisque $S_x = \chi' H_1$ où χ' est la dispersion paramagnétique.

Application aux liquides et aux gaz. — Nous avons observé l'effet de renforcement de la polarisation nucléaire avec inversion de part et d'autre de la résonance électronique, dans des liquides (benzène, toluène) et dans des gaz (ammoniac et hydrogène sulfuré) adsorbés sur le charbon. Ce dernier est d'autant plus efficace que sa surface est plus grande.

Le phénomène est une nouvelle confirmation de l'existence des interactions entre le milieu extérieur et les spins libres du charbon, interaction qui avait déjà été montrée par l'effet de relaxation de l'oxygène sur la résonance électronique des charbons ([4]).

Nous comptons utiliser cet effet pour améliorer l'étude de la résonance nucléaire de tous les corps adsorbables sur les charbons et en particulier des gaz. Par ailleurs, ce phénomène ouvre une nouvelle possibilité pour l'étude de l'adsorption.

(*) Séance du 31 mars 1958.

([1]) J. L. Motchane, E. Erb et J. Uebersfeld, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1833.
([2]) A. Abragam, *Phys. Rev.*, 98, 1955, p. 1729.
([3]) I. Solomon, *Phys. Rev.*, 99, 1955, p. 559.
([4]) J. Uebersfeld et E. Erb, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 2043.

RÉSONANCE NUCLÉAIRE. — *Étude de la polarisation dynamique à champ élevé et réalisation d'un auto-oscillateur du type « maser ».* Note (*) de M. **Étienne Allais**, présentée par M. Francis Perrin.

L'utilisation de la méthode de polarisation dynamique a permis d'augmenter un signal de résonance nucléaire de protons dans un rapport considérable et de réaliser un auto-oscillateur du type « maser ».

Nous avons poursuivi l'étude de la polarisation dynamique des protons de l'eau contenant un radical libre ([1]). Les expériences à champ élevé (3 000 gauss) ont eu pour but d'obtenir un gain de polarisation plus important que celui obtenu précédemment en saturant plus complètement une des raies de résonance électronique du radical et de réaliser un oscillateur du type « maser ».

Nous avons utilisé une solution de nitrosodisulfonate de potassium $NO(SO_3)_2K_2$ dont les trois raies présentent à la concentration utilisée $[10^{-2}\,M]$ une demi-largeur de 0,5 gauss. Nous rappellerons que lorsqu'on sature complètement une de ces trois raies, la polarisation des spins nucléaires des protons est donnée par

$$\langle I_z \rangle = I_0 + \frac{\alpha}{6} f S_0,$$

où $\langle I_z \rangle$ est la valeur moyenne de la polarisation nucléaire I_z; I_0 et S_0 sont les polarisations des spins nucléaires et électroniques à l'équilibre thermique; α est un coefficient égal à 1 si la relaxation entre les différents niveaux de l'ion $NO(SO_3)_2^-$ est purement électronique et voisin de l'unité pour d'autres mécanismes de relaxations plausibles; f est un coefficient de fuite qui tient compte des modes de relaxation des spins nucléaires autres que l'interaction avec les spins électroniques; $f = 1 - (T_1/T_{10})$, T_1 et T_{10} étant les temps de relaxation des spins des protons de l'eau en présence et en absence de radical; des mesures préliminaires ont donné $T_1 = 0{,}4$ s, $T_{10} = 2$ s; l'augmentation maximum est donc dans l'hypothèse d'une relaxation de l'ion purement électronique :

$$\left\langle \frac{I_z}{I_0} \right\rangle = 1 - \frac{0{,}8 \times 660}{6} = -87$$

car

$$\frac{S_0}{I_0} = -660.$$

Cette polarisation négative correspond à la possibilité d'obtenir aux bornes d'une bobine une émission induite à la fréquence de Larmor des protons ([1]).

Dispositif expérimental. — Un électroaimant fournit un champ de 3 300 gauss dont l'inhomogénéité ΔH est environ 2 milligauss sur le volume de l'échantillon (5 mm³). Une des raies de la résonance électronique est saturée grâce au champ H_1 créé dans une cavité résonnante par un magnétron fonctionnant en régime continu et pouvant libérer une puissance de 8 W dont 5 dissipés dans la cavité.

La résonance nucléaire est détectée à l'aide d'un spectromètre du type Q-mètre : on mesure lors du passage à la résonance la variation du coefficient de surtension Q d'une bobine alimentée par un générateur H. F. Pour des signaux de faible amplitude, la variation relative $\Delta Q/Q$ est égale à la variation relative $\Delta v/v$ de la tension aux bornes de la bobine; celle-ci placée dans une cavité rectangulaire (mode T_{102}) a des caractéristiques telles que le signal de

résonance nucléaire soit facilement mesurable en absence de polarisation dynamique. Des précautions particulières ont été prises pour éviter la saturation de la résonance nucléaire. Par suite de la grande absorption diélectrique de l'eau aux fréquences utilisées et de la décomposition du radical sous l'effet de la chaleur, nous avons employé un dispositif de circulation du liquide pour les puissances supérieures à 1 W.

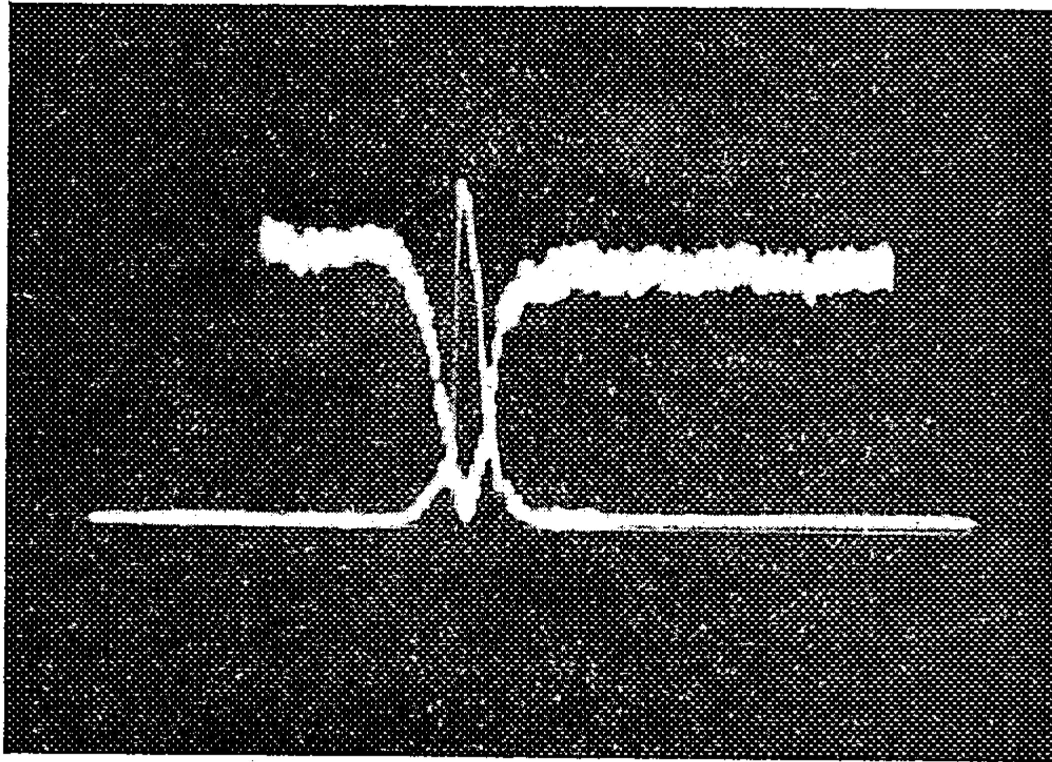


Fig. 1. — Signal normal de protons (vers le bas) et signal renversé et augmenté par polarisation dynamique (rapport des gains : 50; $\Delta V/V = 10^{-2}$).

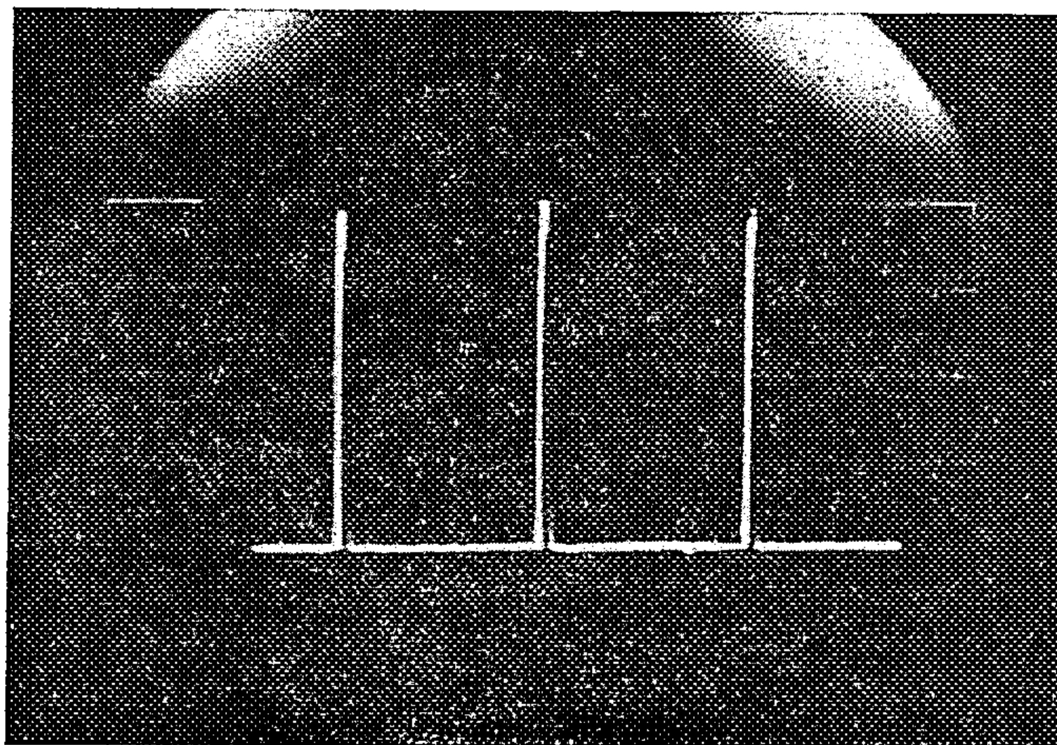


Fig. 2. — Émission stimulée des protons de l'eau, distance entre les raies 13 gauss (ou 55 kHz).

Résultats. — La figure 1 montre le signal de résonance nucléaire normal des protons (vers le bas) et le même signal retourné et augmenté sous l'effet de la polarisation dynamique; le rapport des gains de l'oscillographe est de 50. Pour

mesurer le rapport des polarisations avec et sans effet dynamique, il faut tenir compte de la non-linéarité de la détection de la résonance nucléaire quand on approche des conditions d'auto-oscillation ; le rapport k des polarisations est donné en fonction du rapport y des signaux observés par

$$k = \frac{y}{1 + y\frac{\Delta\rho}{\rho}},$$

où $\Delta\rho/\rho$ est la variation relative de la tension aux bornes de la bobine à la résonance en absence de polarisation.

Nous avons obtenu un facteur $k = 40$, la différence avec la valeur théorique provient de l'emploi de la circulation qui introduit une dépolarisation difficile à évaluer.

Le facteur 40 est néanmoins suffisant pour réaliser la condition d'auto-oscillation ([1])

$$k \geqq \frac{\Delta H . 10^6}{2\pi Q_\eta},$$

ΔH est la demi-largeur en gauss de la raie de résonance nucléaire provenant de l'inhomogénéité du champ (2 mgauss) ; Q_η est le produit du facteur de surtension de la bobine par son coefficient de remplissage, il est calculé à partir de $\Delta\rho/\rho$ mesuré en absence de polarisation dynamique et vaut 10.

Il y a donc oscillations entretenues pour $k > 32$.

La figure 2 montre les signaux nucléaires de protons émis spontanément par l'échantillon lorsque par balayage lent du champ appliqué, on passe successivement sur les trois raies de résonance électronique du radical; le magnétron émettant à fréquence constante, lorsque le champ passe sur une des raies de résonance du radical, la condition d'auto-oscillation est remplie et les protons émettent une onde de radiofréquence correspondant à leur fréquence de Larmor à ce champ.

Cet oscillateur fournit une tension dont la fréquence est la fréquence de Larmor des protons contenus dans la bobine donc rigoureusement proportionnelle au champ magnétique et à ses fluctuations. On peut envisager son emploi pour la spectroscopie de haute résolution en résonance nucléaire.

(*) Séance du 31 mars 1958.

([1]) A. ABRAGAM, J. COMBRISSON et I. SOLOMON, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 157.

(*Commissariat à l'Énergie atomique, Saclay.*)

MAGNÉTOCHIMIE. — *Mesure de la susceptibilité magnétique des alcanoates normaux anhydres de cobalt bivalents.* Note (*) de MM. **Claude Moreau** et **Georges Rodier**, présentée par M. Paul Pascal.

Des mesures simultanées de thermomagnétisme et de thermogravimétrie sont rendues possibles sous vide ou en atmosphère conditionnée à des températures situées entre —180 et +1000° C à l'aide d'un nouvel appareillage automatique.

Divers auteurs ont mis en évidence l'intérêt des mesures magnétiques (systématiques) pour l'étude de l'évolution des phases solides. Depuis 1925, Forestier et différents collaborateurs ont mis au point un appareillage automatique destiné à suivre la variation des propriétés magnétiques de constituants ferromagnétiques.

Dès 1932, Chaudron fit appliquer la technique de l'analyse thermomagnétique au catalyseur Fischer (1). Plus récemment, Robertson (2) a présenté un ensemble plus complexe et plus sensible utilisant une méthode de zéro. Mais le domaine d'utilisation de ces différents appareils se limite aux systèmes dont une phase au moins est ferromagnétique; de plus, ils ne permettent pas de calculer la susceptibilité magnétique des échantillons examinés; ils ne mettent pas en évidence les variations de masse et l'on comprend que si précieux qu'ils soient pour l'étude des ferrites par exemple dont la masse reste constante pendant la durée de l'expérience, ces appareils exigent une critique serrée de leurs indications. En particulier, l'étude de l'évolution de systèmes chimiques à masse variable ne peut légitimement s'effectuer qu'après comparaison avec des courbes thermogravimétriques; pour avoir négligé ce point de vue, certains auteurs ont pu être conduits à des conclusions incomplètes (3) ou erronées. D'autre part, les mesures magnétiques sont précieuses pour recouper d'autres modes d'investigation; la formation de lacunes ou l'insertion d'ions étrangers dans un réseau s'accompagne d'une modification des propriétés magnétiques, mais cette méthode n'acquiert toute sa valeur qu'à la condition de disposer d'un appareil permettant des mesures continues.

C'est pour éviter de tels écueils que nous avons mis au point un appareil effectuant simultanément des mesures thermogravimétriques et thermomagnétiques, sous vide ou en atmosphère conditionnée, à des températures situées entre — 180 et + 1000° C.

Les détails de réalisation ont été donnés par ailleurs (4).

Les mesures magnétiques utilisent la méthode de Faraday : l'échantillon, de petite taille, contenu dans un creuset diamagnétique est situé à l'intérieur d'un four non inductif dans une zone de température uniforme

(ou d'un thermostat à basse température suivant le cas), entre les pièces polaires d'un électroaimant, dans une région où le produit H ($\partial H/\partial z$) est constant. On s'en assure en traçant la courbe $F = F(z)$ donnant l'attraction en fonction de la hauteur z de l'échantillon dans l'entrefer. Le creuset est suspendu au fléau d'une balance électronique Ugine-Eyraud. Un système de modulation de champ donnant, dans notre réalisation, quatre valeurs au champ magnétique :

$$H_1 = 0; \quad H_2; \quad H_3; \quad H_4 = 0$$

est synchronisé avec un enregistreur potentiométrique. Les voies 1, 2, 3 sont reliées à l'amplificateur de la balance électronique, la quatrième voie sert à la mesure de la température. La voie 1 correspond à la mesure de la masse à champ nul. La suite des pointés sur cette voie fournit donc une courbe thermogravimétrique ordinaire. La voie 2 donne la susceptibilité pour de faibles valeurs du champ, la voie 3 donne la susceptibilité à champ élevé, ceci pour déceler l'amorce d'une transformation ferromagnétique.

Différents dispositifs annexes stabilisent le courant dans le bobinage de l'électroaimant et règlent la température du four.

Pour estimer la précision et la fidélité de cet appareillage, nous avons étudié en particulier l'évolution des propriétés magnétiques d'alcanoates anhydres de cobalt bivalent, depuis la température d'ébullition de l'azote liquide jusqu'à la température de dissociation des alcanoates.

En ce qui concerne les mesures à basses températures, les résultats obtenus par dépouillement de nos courbes ont été comparés avec des valeurs obtenues à l'aide d'un autre appareillage ([5]). L'accord est excellent, de l'ordre de 1 à 1,5 % des valeurs mesurées.

Nous avons ainsi obtenu entre 80 et 293° K les chiffres suivants :

		Susceptibilité (10^{-6} C. G. S.).			
Alcanoates.	Formule.	80° K.	198° K.	273° K.	293° K.
Formiate	$Co(HCO_2)_2$	187	87	64,0	58,4
Éthanoate	$Co(C_2H_3O_2)_2$	140	65	48	46
Propanoate	$Co(C_3H_5O_2)_2$	161	72	56	52
Butanoate	$Co(C_4H_7O_2)_2$	147	61	47	43
Pentanoate	$Co(C_5H_9O_2)_2$	109	49	42	34
Hexanoate	$Co(C_6H_{11}O_2)_2$	131	61	40	36
Octanoate	$Co(C_8H_{15}O_2)_2$	105	42	28	25,8
Nonanoate	$Co(C_9H_{17}O_2)_2$	71	34	26	25
Décanoate	$Co(C_{10}H_{19}O_2)_2$	67	32	22,5	21
Undécanoate	$Co(C_{11}H_{21}O_2)_2$	66	30	22	22
Octodécanoate	$Co(C_{18}H_{35}O_2)_2$	31	19	14,5	13

Contrairement à ce qui se passe pour les alcanoates de cuivre, ces valeurs ne font pas apparaître d'antiferromagnétisme.

(*) Séance du 31 mars 1958.
(1) MICHEL, BERNIER et LE CLERC, *J. Chim. phys.*, 47, 1950, p. 269.
(2) ROBERTSON, cité par P. W. Selwood, *Advances in catalysis*, p. 35.
(3) BRENET, 15e *Congrès International de Chimie pure et appliquée*, Paris, 1957.
(4) C. MOREAU, *Thèse*, Paris, 1957.
(5) M. SEGUIN et Mlle FOLMER, Département de Physicochimie, C. E. N., Saclay.

CHIMIE STRUCTURALE. — *Anisotropie optique et orientation des cycles benzéniques dans des molécules polyphényliques* (1). Note (*) de M. **PIERRE BOTHOREL**, présentée par M. Paul Pascal.

Dans les molécules polyphényliques où les cycles benzéniques sont électroniquement indépendants, les polarisabilités principales moléculaires sont des fonctions simples des polarisabilités principales de chaque cycle et de son orientation dans la molécule. A partir des anisotropies optiques de polyphényles et du benzène, nous avons déterminé la structure moléculaire interne et les distances minima entre atomes non liés.

La mesure des constantes de la diffusion Rayleigh en solution permet de calculer l'expression suivante :

$$\frac{81\,\pi^2}{8\,\mathcal{N}^2}\Delta^2\,R_M^2 = (A-B)^2 + (B-C)^2 + (C-A)^2,$$

Δ^2 est l'anisotropie optique du soluté; R_M, sa réfraction moléculaire; $\mathcal{N}$, la constante d'Avogadro; A, B, C, les réfractivités principales moléculaires du soluté.

Nons avons déterminé expérimentalement les produits $\Delta^2\,R_M^2$ (2) de diverses molécules polyphényliques en solution dans le cyclohexane (*voir* tableau).

Dans ces composés, chaque cycle benzénique est libre *a priori* de tourner dans certaines limites par rapport au reste de la molécule; de plus, l'étude de la réfraction moléculaire ou de l'absorption ultraviolette montre que les noyaux benzéniques sont électroniquement indépendants.

Chaque cycle est assimilable à une molécule de benzène, ses réfractivités principales sont les mêmes, G dans le plan du cycle, g perpendiculairement à ce plan. Dans ces conditions, les réfractivités principales moléculaires A, B, C d'un polyphényle sont les projections suivant les règles d'un tenseur du second ordre, des réfractivités G et g des cycles, en fonction de l'orientation de ces derniers (3), (4).

Pour les molécules de grande symétrie que nous avons étudiées, la position des cycles dans l'édifice moléculaire est entièrement déterminée à partir des

angles de liaison, qui sont connus, et d'un seul angle φ que nous définirons dans chaque cas :

Diphénylméthane et diphénylsilane. — φ est l'angle que fait chaque cycle benzénique avec le plan contenant l'axe binaire de la molécule et la liaison cycle-atome central (carbone ou silicium).

Triphénylméthane, triphénylsilane, méthyltriphénylsilane. — φ est l'angle d'un cycle avec le plan contenant l'axe ternaire de la molécule et la liaison cycle-atome central.

Tétraparaisopropylphénylsilane. — Cette molécule possède en solution un axe de symétrie inverse $\overline{A}_4$. φ est l'angle d'un cycle avec le plan contenant cet axe $\overline{A}_4$ et la liaison cycle-atome central.

Nous avons montré que pour ces molécules le rapport

$$m^2 = \frac{\Delta^2 R_M^2 \text{polyphényle}}{\Delta^2 R_M^2 \text{benzène}} = \frac{(A-B)^2 + (B-C)^2 + (C-A)^2}{2(G-g)^2}$$

est une fonction simple de φ et des angles de liaisons. Ayant mesuré les rapports m^2 pour ces polyphényles, nous avons calculé les angles φ correspondants, les distances C ... C et H ... H entre atomes de carbone ou d'hydrogène appartenant à des cycles benzéniques différents (*voir* tableau).

Les structures à l'état cristallisé des tétraphénylméthane, silane, stannane et plombane sont connues ([5]), ([6]); nous avons calculé les distances C ... C et H ... H correspondantes.

$\Delta^2 R_M^2$ ([2]).	(cm^6).	φ.	C ... C (Å).	H ... H (Å).
Benzène (*)	23,0	–	–	–
Diphénylméthane (*)	52,8	30°30′ ± 2°	2,74 ± 0,05	2,28 ± 0,05
Triphénylméthane (*)	46,5	59° ± 2°	2,81 ± 0,06	2,32 ± 0,05
Tétraphénylméthane (**) ([5])	–	35° ± 2°	2,86 ± 0,06	2,58 ± 0,06
Diméthyldiphénylsilane (*)	54,2	30° ± 2°	3,26 ± 0,05	2,44 ± 0,04
Triphénylsilane (*)	68,0	63°30′ ± 2°	3,32 ± 0,06	2,30 ± 0,05
Méthyltriphénylsilane (*)	65,5	63° ± 2°	3,33 ± 0,06	2,34 ± 0,05
Tétra-para-isopropylphénylsilane (*)	128	31°30′ ± 5°	3,31 ± 0,10	2,54 ± 0,08
Tétraphénylsilane (**) ([6])	–	37° ± 2°	3,63 ± 0,06	2,92 ± 0,06
Tétraphénylstannane (**) ([6])	–	42° ± 2°	3,99 ± 0,06	3,48 ± 0,06
Tétra-para-méthylphénylstannane (**) ([6])	–	42° ± 2°	3,99 ± 0,06	3,48 ± 0,06
Tétraphénylplombane (**) ([6])	–	50° ± 2°	4,34 ± 0,06	4,04 ± 0,06

(*) En solution dans le cyclohexane.
(**) Cristallisé.

Discussion. — On assimile souvent une maille cristalline à un empilement compact de sphères rigides représentant les atomes. On admet par exemple que l'encombrement d'une molécule de benzène est celui d'un cylindre plat, d'épaisseur bien définie, 3,7 Å; c'est la valeur moyenne trouvée entre cycles parallèles et non liés, dans un certain nombre de dérivés aromatiques.

Il est vrai qu'en général les forces d'attraction entre molécules sont insuffisantes pour faire varier sensiblement l'épaisseur d'un noyau benzénique dans des cristaux différents.

Nos résultats montrent par contre que les forces d'interaction atomiques dans une même molécule peuvent être assez importantes pour qu'elles entraînent une interpénétration marquée des noyaux benzéniques.

Nous remarquons que la distance minimum H...H entre deux atomes d'hydrogène de noyaux différents est toujours égale ou supérieure à deux fois le rayon de Van der Waals communément admis pour l'hydrogène 1,15-1,20 Å. Au contraire les distances minima C...C sont en majorité inférieures à 3,7 Å, épaisseur habituelle d'un cycle benzénique. Nous en concluons que les noyaux sont en contact dans ces molécules, même en milieu dispersé (solutions diluées).

Ces distances C...C restent identiques aux erreurs expérimentales près, dans les composés en solution ayant le même atome central, mais possédant deux, trois ou quatre noyaux par molécule.

Mais nous voyons aussi que ces distances peuvent varier, et dans de larges proportions :

1° *avec le milieu* (solution ou cristal) : pour un même type de molécule, les distances C...C sont plus petites en solution que dans le cristal;

2° dans le même milieu, avec *la nature de l'atome central;* les distances C...C diffèrent fortement quand le carbone est remplacé par du silicium, de l'étain ou du plomb.

En résumé, dans les molécules du type polyphénylméthane, l'atome central a une influence importante sur les distances entre noyaux benzéniques. Si l'atome est petit, il peut y avoir une interpénétration profonde; la distance minimum C...C est de 2,80 Å dans le diphénylméthane par exemple, au lieu de 3,70 Å entre deux cycles voisins dans un cristal mais non chimiquement liés. Quand on passe de la solution au cristal, l'augmentation des forces intermoléculaires est suffisante pour qu'on observe une diminution de l'effet de l'atome central.

(*) Séance du 31 mars 1958.

(1) *Voir* P. BOTHOREL, *Thèse*, Bordeaux, avril 1958.

(2) Le produit $\Delta^2 R_M^2$ dépend de la valeur absolue de la constante de Rayleigh; les valeurs que nous donnons sont calculées pour une constante absolue de l'éther de $N_E = 4{,}02.10^{-6}$ cm^{-1}. Le rapport m^2 donc φ est indépendant de N_E.

(3) A. ROUSSET et A. PACAULT, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1705.

(4) P. BOTHOREL, A. PACAULT et A. ROUSSET, *Cahiers de Physique*, 71-72, 1956, p. 66.

(5) SUMSION et MAC LACHLAN, *Acta Cryst.*, 3, 1950, p. 217-219.

(6) ZDANOV et ISMAILZADE, *Dikl. Akad. Nauk, S. S. S. R.*, 68, 1949, p. 95-98.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'énergie d'activation de la pyrolyse du carbonate de calcium pulvérulent effectuée dans l'azote.* Note (*) de MM. **Pierre Vallet** et **Albert Richer**, présentée par M. Paul Pascal.

Une masse m_0 de carbonate de calcium précipité, contenue dans un creuset de platine, est portée à une température constante θ, inférieure à 870° C, dans le four d'une thermobalance Chévenard traversé par un courant lent de gaz carbonique : le carbonate ne se décompose pas dans ces conditions. Lorsque l'équilibre thermique est atteint, on substitue rapidement dans le four, un courant d'azote au courant de gaz carbonique primitif. La pyrolyse du carbonate de calcium commence alors immédiatement et l'on enregistre les variations de sa masse en fonction du temps. La courbe obtenue permet de déterminer graphiquement la vitesse initiale

(1) $$v_0 = -\left(\frac{dm}{dt}\right)_{t=0}$$

de la pyrolyse avec une erreur relative probable de l'ordre de quelques millièmes.

Nous avons opéré avec quatre masses m_0 et cinq températures différentes. Le tableau I, à double entrée, donne v_0 exprimée en $g.s^{-1}$ pour chaque essai, en fonction de m_0 et de θ.

Tableau I.

m_0 (mg).	Température (°C) 751.	777.	800.	825.	850.
100	$8{,}48 \cdot 10^{-5}$	$1{,}330 \cdot 10^{-4}$	$2{,}100 \cdot 10^{-4}$	$3{,}01 \cdot 10^{-4}$	$4{,}40 \cdot 10^{-4}$
200	8,50 »	1,360 »	2,064 »	3,22 »	4,50 »
400	9,42 »	1,415 »	2,270 »	3,36 »	4,82 »
800	$1{,}041 \cdot 10^{-4}$	1,680 »	2,477 »	3,70 »	5,41 »

On voit que la vitesse initiale de la pyrolyse varie peu avec m_0 et nous avons déjà interprété ce résultat ([1]). D'autre part, pour une masse de matière donnée, cette vitesse initiale suit la loi classique d'Arrhénius. Au moyen de la méthode des moindres carrés, on peut, en effet, représenter chaque série de résultats par l'une ou l'autre des équations linéaires suivantes :

(2) $$\log v_0 = -AT^{-1} + B,$$

où

(3) $$T^{-1} = -A' \log v_0 + B'.$$

Le tableau II donne les valeurs de A, B et A' correspondant aux diverses masses m_0 employées.

Les valeurs de $\sqrt{AA'}$, très voisines de l'unité, montrent que les résultats relatifs à une masse donnée de matière, satisfont remarquablement à la loi

d'Arrhénius, relation fonctionnelle du phénomène étudié dont l'énergie d'activation E est :

$$E = AR \log e.$$

Si E est exprimée en cal.mole^{-1}, R log e vaut 4,5740. La dernière colonne du tableau II donne les valeurs de E correspondant à nos essais. Ces résultats conduisent pour l'énergie d'activation à la valeur moyenne :

$$E = 38\,319 \pm 108 \text{ cal.mole}^{-1}.$$

Cette valeur est comprise entre celles qu'ont données H. Britton, S. Gregg et G. Winsor [2] pour la calcite pulvérisée : 41 600 ± 2 900 cal.mole^{-1}, et pour trois morceaux de calcite : 35 500 ± 4 800 cal.mole^{-1}. Notre détermination serait plus précise que la leur et, contrairement à l'opinion de ces auteurs, elle s'écarterait de façon significative de l'enthalpie molaire de décomposition du carbonate de calcium qui vaudrait 40 220 cal.mole^{-1} à 750° C et 39 790 cal.mole^{-1} à 850° C d'après les données de K. K. Kelley [3].

TABLEAU II.

m_0.	A.	B.	A'.	$\sqrt{AA'}$.	E.
100...........	8 406,0	4,135	1,189 5	0,999 38	38 449
200...........	8 354,1	4,088	1,197 0	0,999 98	38 211
400...........	8 387,9	4,159	1,189 6	0,998 89	38 366
800...........	8 362,7	4,187	1,195 6	0,999 93	38 251

A l'aide de l'équation (2) et des valeurs de A et B du tableau II, on peut calculer que v_0 vaut $5,77.10^{-9}$ g.s^{-1} à 400° C et $2,34.10^{-7}$ g.s^{-1} à 500° C pour 800 mg de carbonate de calcium. On comprend que le seuil de décomposition de la substance se situe vers 500° C dans l'azote, avec la thermobalance, en admettant que nos résultats puissent être extrapolés à d'aussi basses températures. Dans nos expériences, la sensibilité limite de la thermobalance était d'environ 0,2 mg (correspondant à un déplacement du spot lumineux de 0,1 mm) : on peut calculer qu'il faudrait un peu plus de 14 mn pour qu'un déplacement du spot lumineux fût perceptible à 500° C.

(*) Séance du 31 mars 1958.

(1) P. VALLET et A. RICHER, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1020.

(2) H. T. S. BRITTON, S. J. GREGG et G. W. WINSOR, *Trans. Faraday Soc.*, 48, 1952, p. 63.

(3) K. K. KELLEY, Bull. n° 476, Bureau of Mines U. S. A..

(*Laboratoire de physique de l'École d'Agriculture de Grignon, Seine-et-Oise*).

GÉOLOGIE. — *Observations géologiques sur le* Monte Armetta (*Alpes Ligures*). Note (*) de M. **Maurice-J. Graindor**, présentée par M. Paul Fallot.

Le Monte Armetta est couronné d'écailles reposant, par l'intermédiaire d'un épais complexe schisteux, fortement écrasé, sur une série à faciès briançonnais prolongeant à l'Est, celle du Marguareis.

Le massif du Marguareis — équivalent ligure du Briançonnais — se prolonge vers l'Est. L'ensemble de ses assises et de leurs enveloppes stratigraphiques ou tectoniques s'enfonce vers le Sud.

Au Sud d'Ormea, le Monte Armetta (1739 m) forme un sommet escarpé dominant les paysages de ce flysch aux lignes plus molles. Un profil tracé d'Ormea au sommet montre :

1° La retombée méridionale du massif ligure;

2° Le complexe schisteux écrasé;

3° La série de l'Armetta.

Des auteurs ont souligné, déjà, que l'ensemble de cette dernière série paraissait flotter sur le Nummulitique; J. Boussac [1] et S. Franchi [2] ont considéré que l'ensemble couronnant le Monte Armetta devait s'interpréter comme formant un pli couché, laminé et étiré.

Une reconnaissance géologique effectuée en 1957, m'a permis de faire des observations nouvelles dont voici l'essentiel :

1. *La retombée méridionale du Massif Ligure* comporte, au Sud du Tanaro la succession suivante de bas en haut :

a. le Trias comprenant le Werfénien surmonté d'horizons calcaires et dolomitiques, non étudiés ici (110 m);

b. des calcaires sombres à grain grossier à Kilianina analogues aux calcaires bathoniens de la série du Marguareis;

c. une série calcaire dépourvue de faune et rapportée, sans preuves, au Callovo-Oxfordien (45 m);

d. des calcaires massifs se terminant à leur partie supérieure par un horizon de calcaires roses à faciès de Guillestre [3], identique à ceux du Tithonique du Marguareis (24 m);

e. des calcaires en gros bancs, à rares Bélemnites, attribuables au Néocomien (3 à 6 m);

f. un Sénonien à Rosalines, réduit, termine la série. Comme dans le Marguareis, à sa base s'observent les vestiges d'une surface indurée (« hardground ») notamment au Rocca Ferraira.

Cet ensemble présente tous les caractères de la série du Briançonnais connue du Monte Vecchio au Marguareis, et à l'Antoroto.

2. *Le complexe schisteux écrasé.* — Le Sénonien supporte un complexe

schisteux fort écrasé où s'intercalent, localement, de nombreux bancs gréseux, généralement de faible épaisseur; ceux-ci sont souvent plissotés et prennent des allures contournées; en lame mince ils se sont révélés, jusqu'ici, stériles. Les auteurs italiens ont pensé pouvoir parler de Priabonien. Dans la région que j'ai étudiée, entre le Sud d'Ormea et la vallée du Rio di Nava, je n'ai rien trouvé, mais M. Lanteaume y a décelé non loin de là des fantômes de Nummulites : sans autre précision on peut admettre que ce complexe soit en partie Nummulitique.

Au revers du Monte Ferraira, ce complexe repose sur le Sénonien, mais vers l'Est de cette localité, de Prale à Fontana Craporella (au Sud d'Ormea), il repose sur le Malm puis plus au Nord-Est sur les dolomies du Trias, enfin sur le Werfénien, au Sud de San Giuseppe et, plus sûrement encore, au Sud de San Pietro, à l'Est-Sud-Est d'Ormea. Un tel contact évoque une transgression, mais, le complexe schisteux donnant lieu à des phénomènes de solifluxion étendus, il est encore impossible de se prononcer.

Épais de 300 à 400 m, ce complexe schisteux forme le versant nord et nord-est du Monte Armetta jusqu'à 1300 m d'altitude environ, où commence l'ensemble des bancs qui constituent l'ossature du sommet.

3. *La série de l'Armetta* est constituée par une superposition de dalles pendant environ 20° au Sud-Est qui provoquent des falaises à regard Nord ou Nord-Ouest, séparées par des vires herbues. La plus élevée s'enfonce au-dessous des formations tendres qui font partie, morphologiquement, de la zone externe.

Ces diverses séries ne semblent pas très étendues, de sorte que les coupes qu'on pourrait en donner feraient ressortir des variations latérales qui restent à préciser.

Un profil susceptible de fournir une première vue d'ensemble peut être choisi selon la ligne Baccano-sommet de l'Armetta :

a. Entre le toit des schistes et l'écaille inférieure s'insèrent, localement, une lame de calcaire nummulitique (6 m) et une lame de Sénonien (4-5 m);

1re écaille :

b. Werfénien (4 m), et calcaires (15 m) finement détritiques en lame mince, recristallisés, d'âge inconnu;

c. Schistes analogues à ceux de la série 2 (quelques mètres).

2e écaille :

d. Calcaires jurassiques écrasés et recristallisés à débris d'Ostracodes et d'Échinodermes (10 m); par analogie de faciès on peut y voir du Malm;

e. Schistes rouges (moins de 1 m).

3e écaille :

f. Werfénien suivi de Trias moyen (25 m);

g. Calcaires jurassiques massifs (75 m) terminés par une passée à faciès de Guillestre;

h. Sénonien marno-calcaire écrasé (15 m).

4e écaille :

i. Calcaires lutétiens;

j. Sénonien marno-calcaire écrasé (10 m) formant la vire la plus élevée.

5e écaille :

k. Lutétien (15-20 m);

l. A son sommet le Monte Armetta comporte un paquet exigu de calcaires attribuables au Malm (Saccocomidæ, *Globochæte alpina* probable) qui paraît y flotter.

6e écaille :

m. A son revers sud-est, le massif comporte sur le Lutétien un important placage schisto-gréseux, étendu du Monte Armetta au Monte della Guardia qui constitue une série schisteuse écrasée identique à celle ([2]) de la base de la montagne.

L'ensemble de ces écailles paraît donc s'insérer vers le Sud-Est dans le complexe schisteux.

Vers le Nord-Est le sort de ces unités n'a pas encore été précisé, mais on peut retenir, d'ores et déjà, les particularités ci-après :

1° Les formations mésozoïques participant aux imbrications du Monte Armetta comportent une partie des horizons et des faciès de type briançonnais, qui sont connus dans le Massif du Marguareis et qu'on retrouve plus complets sous les schistes 2;

2° Les schistes 2, en partie nummulitiques appartiennent à la série connue et définie antérieurement depuis le col des Selles Vieilles ([4]) série qui ne paraît pas en place;

3° Le pendage des écailles vers le Sud-Est et leur insertion apparente dans les schistes évoque à première vue une poussée du Sud au Nord; mais il est permis toutefois de se demander si ce n'est pas là une illusion : en effet, tous les caractères que présentent les formations appartenant aux diverses écailles sont ceux du Pays Ligure à faciès briançonnais, lequel règne au Nord;

4° Dans le secteur étudié les séries superposées sont à peine gauchies et rien ne paraît légitimer l'attribution du paquet du Monte Armetta à un pli couché.

(*) Séance du 31 mars 1958.

(1) *Mém. Serv. Carte Géol. Fr. : Études stratigraphiques sur le Nummulitique alpin*, 1912, p. 209.

(2) *A. Acad. Naz. d. Lincei*, (7), 1, p. 53-59.

(3) Dans le ravin du Rio di Nava, on peut voir un accident à allure imbriquée et à pendage 45° Sud qui provoque une répétition de cet horizon.

(4) P. Fallot et M. Lanteaume, *Bull. Serv. Carte Géol. Fr.*, n° 246, p. 45-75.

GÉOLOGIE. — *Premières observations sur le Crétacé de la région d'Estepa (Andalousie)*. Note de M. **Yves Peyre**, présentée par M. Paul Fallot.

La route de Séville à Grenade et à Malaga, qui est d'abord orientée d'Ouest en Est, prend tout à coup la direction Nord-Sud en arrivant dans la vallée du Rio Genil, à quelques kilomètres à l'Est d'Estepa; elle fait un tel coude pour éviter un massif montagneux de faible étendue dénommé « Sierras de Estepa ». Ces montagnes, peu élevées, surgissent au milieu d'un paysage vallonné, très cultivé.

Au bord nord de ces Sierras, s'étend une bande de Crétacé qui n'avait pas été l'objet, jusqu'alors, d'études précises. C'est là qu'ont été reconnus les différents termes du Crétacé qui font l'objet de cette Note.

Les dislocations et les formations superficielles ne m'ont pas encore permis de trouver une coupe continue mais, en juxtaposant les données fragmentaires recueillies, on peut reconstituer une série stratigraphique approximative, ce qui est d'autant plus légitime qu'il s'agit de faciès pélagiques.

Néocomien. — Trois formations lithologiques distinctes ont donné une microfaune peu abondante où J. Sigal, qui a bien voulu étudier mes lavages, n'a relevé que des Ostracodes et des formes peu déterminables appartenant aux genres *Ammodiscus*, *Patellina*, *Narsonella*, *Spirillina*, *Frondicularia*, *Verneuilina* fixant un âge Néocomien sans autre précision. Ces formations sont les suivantes :

1° Des marnes blanches ou rosâtres, ayant au minimum 10 m d'épaisseur. Elles font suite, à la base d'une carrière ouverte sur le Camino de las Viñas y de las Canteras, à des calcaires noduleux tithoniques. Leur position permet de penser qu'il s'agit des niveaux les plus inférieurs du Crétacé;

2° Des marnes blanches à nodules et à Ammonites pyriteuses indéterminables; l'une d'elles se rapproche cependant d'*Olcostephanus* sp. Pour cette raison, cette formation rencontrée au Cortijo de la Cañada et en d'autres lieux serait attribuable au Valanginien;

3° Des marnes et marno-calcaires gris bleutés, assez tendres, d'épaisseur inconnue. Sur le chemin d'Estepa à la Roda, peu après le Molino de Osorio, elles ont livré une faune où R. Busnardo, qui a déterminé mes Ammonites du Crétacé inférieur, a reconnu *Bochianites* du gr. *neocomiensis*, *Neocomites* cf. *oxygonius*, *Olcostephanus* sp., ce qui place cette faune au Valanginien supérieur ou à l'Hauterivien inférieur.

Barrémien. — La continuation de la formation précédente sous le même faciès, a fourni, à quelques centaines de mètres d'Estepa, tant à l'Est qu'à l'Ouest, la faune suivante : *Crioceras* (*Emericiceras*) *emerici*, *Spitidiscus*

cf. *andrussovi, Spitidiscus* sp., *Phyllopachyceras infundibulum, Macroscaphites yvani.* Cette association indique le Barrémien supérieur.

M. Blumenthal (1) note la présence au Nord d'Estepa « d'un Crétacé de faciès bathyal (*Phylloceras infundibulum* d'Orb., Valanginien) ». Nous avons retrouvé cette espèce de peu de valeur stratigraphique, mais au milieu d'une faune barrémienne.

L'*Aptien* n'a pu encore être mis en évidence.

Albien supérieur-Vraconien. — En plusieurs endroits (en particulier sur la route de Séville à Grenade, au voisinage de Roya) affleurent des calcaires argileux, durs, à cassure presque conchoïdale, de couleur gris-beige, avec des taches gris-bleuté, contenant une faune abondante mais mal conservée : *Hamites* sp., *Hemiptychoceras* sp., *Mortoniceras inflatum* d'Orb. sp., *Mortoniceras* sp., ainsi que des Lamellibranches, des Oursins et d'autres Ammonites indéterminables. L'âge de cet ensemble est donc Albien supérieur-Vraconien. En plaque mince on observe l'association constante de Globigérines avec *Fissurina* du gr. *ovalis* et *Fiss. lævigata.* Deux lavages ont pu être faits dans des échantillons plus marneux, l'un d'entre eux provenant des couches à *Mort. inflatum*; ils ont livré *Thalmalinella ticinensis* (formes évoluées), *Thalm. brotzeni, Rotalipora appeninica, Rot.* sp., *Planomalina buxtorfi, Plan.* sp. (formes très ornées), *Bitycinella breggiensis, Cristellaria* sp.; c'est-à-dire en ce qui les concerne qu'il s'agit probablement de Vraconien.

Le *Cénomanien* a été trouvé sur le chemin qui va de la route au Moralejo et sur le Camino del Pozo del Vilar à Estepa, sous le faciès de marnes et de marno-calcaires gris-bleu qui ont donné *Rotalipora appeninica, Rot. cushmani, Rot. globotrucannoides, Thalm. brotzeni, Planomalina buxtorfi* et *Globotruncana* sp. (formes primitives). Sur le Camino del Pozo del Vilar, des marnes et des marno-calcaires blanc-jaunâtre, très feuilletés renferment *Rot. turonica, Thalm. brotzeni, Globotruncannoides* sp., *Globotruncana* sp. (formes de petite taille), ce qui définit un niveau plus élevé dans le Cénomanien.

Turonien-Coniacien. — Le Camino del Pozo del Vilar à Estepa fournit une coupe qui va du Cénomanien sus-nommé au Campanien. Des marno-calcaires à pâte fine, très durs, y ont été trouvés en deux endroits et ont donné des lames minces riches : *Gumbelina* sp., *Globigerina* sp. (très abondante), *Globotruncana* sp. (formes bicarénées), débris d'Échinodermes. Selon J. Signal, cette association pourrait être du Turonien supérieur ou du Coniacien.

Santonien. — La suite de la coupe comporte des marno-calcaires rosâtres du Santonien inférieur à *Globotruncana concavata, Gl. lapparenti, Gl. fornicata, Gl. coronata* avec, en plus, de nombreuses Globigérines et Gumbelines et des prismes d'Inocérames. Avec le Santonien apparaissent des

faciès roses; au Sénonien supérieur marnes et marno-calcaires panachés de rouge et de blanc dominent. Ce Sénonien supérieur est très répandu dans la région d'Estepa.

Campanien. — Il existe au Sud d'Estepa dans l'ensellement entre El Cerro et la Sierra, au Camino del Pozo del Vilar. Près d'Estepa il renferme *Globotruncana linnei, Gl. coronata, Gl. sigali, Gl. angusticoronata, Gl. lapparenti, Gl. fornicata, Gl. arca, Gl. calcarata, Gl. tricarinata, Gl. stuartiformis, Gl.* cf. *elevata, Gl. caliciformis, Ataxogyroidina* sp., *Gumbelina plumellaræ, Stensioina labys.*

Le Maestrichtien est, lui aussi, présent au Sud d'Estepa ainsi que sur le chemin de la Salada à la limite de la 1/50 000, feuille au Osuna. Il a livré *Globotruncana contusa, Gl. stuarti, Gl. falsostuarti, Gl. incrassata, Gl. lamellosa, Bolivina incrassata, Pseudotextularia varians.*

En certains endroits, comme par exemple, immédiatement au Sud d'Estepa, le Sénonien repose directement sur le Malm noduleux rouge. Ailleurs, on trouve des lambeaux de Sénonien conservés seuls sur le Jurassique. Il semble donc qu'il y ait eu transgression du Sénonien. Ceci semble confirmé par la découverte dans des plaques minces dont la microfaune est attribuée avec doute au Crétacé terminal, de micro-galets à Calpionelles ou à Saccocomidés.

Les alentours d'Estepa fournissent donc la succession la plus complète qui soit connue du Crétacé subbétique. A la seule exception de l'Aptien non identifié, mais peut-être présent, tous les étages sont ici représentés sous un faciès pélagique ou bathyal à l'exclusion de tout terme néritique. Dans les quelques coupes du Sud-Est d'Estepa on constate la concordance des premiers niveaux du Crétacé avec les fausses brèches tithoniques, les deux formations revêtant un faciès pélagique. La continuité de la sédimentation pélagique dans la zone subbétique paraît donc bien établie de la fin du Jurassique à celle du Maestrichtien. Il est d'autant plus étrange de trouver dans les massifs jurassiques des lambeaux de Sénonien reposant directement sur le Malm. Inversement, la présence de micro-galets dans le Crétacé terminal implique le ravinement au moins local du Tithonique supérieur.

(1) M. BLUMENTHAL, *Boletin del Instituto Geológico y minero de España*, 62, Madrid. 1949, p. 182.

(Laboratoire de Géologie du Collège de France, Paris.)

GÉOLOGIE. — *Remarques sur la stratigraphie et la paléontologie du bassin de Granada (Espagne).* Note de M. **Emiliano Aguirre**, présentée par M. Paul Fallot.

La révision des niveaux continentaux de la région d'Alfacar (bassin de Grenada) et la découverte récente d'une faune de Vertébrés dans les mêmes couches permettent de remettre en question l'équivalence de cette série avec celle d'Arenas del Rey.

Des séries continentales néogènes affleurent aux deux extrémités du bassin de Grenada, à l'extrémité Sud-Ouest (Arenas del Rey) et vers le Nord-Est (Alfacar). Leur corrélation, rendue difficile par suite des différences de style sédimentaire et à cause de l'absence de Vertébrés fossiles, avait été esquissée de la façon suivante ([1]) :

Arenas del Rey.	Alfacar.
Pliocène : Conglomérat	Conglomérat de l'Alhambra
Pontien : Calcaire lacustre d'Alhama	Calcaire lacustre et travertineux
Messinien ou Sarmatien : Lignite d'Arenas et gypse (La Malá)	Marnes à gypse et à lignite
Tortonien : « Block-formation » et conglomérat	Conglomérat (du Cimetière)

Nous avons été amené, à la suite de plusieurs découvertes de Vertébrés fossiles autour d'Alfacar, à reprendre la stratigraphie de cette région encore mal connue. La série y révèle la succession suivante :

a. Les niveaux continentaux débutent par un conglomérat dont les relations avec les couches marines sous-jacentes ne sont pas claires, mais comportent très probablement un contact anormal sur des marnes que couronnent la « Block-formation » près de Huétor-Santillán et Dúdar. Ce conglomérat affleure largement entre Huétor-Santillán et El Fargue, puis entre la vallée du Genil et Alfacar, avec des lits argileux ou limoneux interstratifiés qui semblent prendre de l'importance latéralement.

b. Au-dessus, reposent des argiles grises ou bleuâtres à gypse et à lignite, visibles au Sud, à l'Ouest et au Nord-Ouest de El Fargue (en bordure des rivières Hornillo, El Fargue, Beiro et San Jerónimo), surtout à l'Est du cimetière d'Alfacar (moulin de Manuel) et à l'Ouest du même (tejares de Jun et d'Alfacar) avec du gypse, lignite, quelques bancs limoneux. Argile rouge au sommet.

c. Le niveau suivant consiste surtout en une puissante masse de limons micacés, schisteux à la base. Près d'Alfacar : sables surmontés par du gypse avec quelques lits ligniteux et conglomératiques, puis limons et marnes gypseuses; du côté de Jun et Pulianas et route de Grenade à Guevéjar (Ouest), limons et sables fins alternant avec du gypse, au-dessus

desquels reposent des bancs argileux et des niveaux calcaires discontinus.

d. La série est couronnée, à l'Est de Güevéjar, en bordure de la Sierra, par des marnes et des calcaires travertineux, à fausses oolites, pisolitiques et conglomérats. Vers l'intérieur du bassin : sables, marnes abondantes et, au sommet, marno-calcaires et calcaires lacustres coquilliers, parfois pisolitiques. A la base, un banc d'argile a donné des oogones de *Chara* et quantité d'Ostracodes non encore étudiés.

L'affleurement est parcouru par un anticlinal asymétrique du Nord-Ouest au Sud-Est, mais dans la région septentrionale le plongement se fait constamment vers le Nord-Ouest.

Une masse détritique rouge : conglomérat, sables et argiles s'étale en discordance sur l'ensemble de la série (km 6 de la route de Güevéjar, Jun, El Fargue, vallée du Genil) qui plonge parfois fortement vers le Sud-Ouest ([2]). Ce dépôt est lui-même recouvert en discordance par deux formations quaternaires qui ravinent profondément les terrains antérieurs (jusqu'aux niveaux *a* et *b*) : le conglomérat de l'Alhambra ([3]) et le conglomérat de Calicasas et d'Albolote. Mais du côté de la Sierra de la Yedra et de Víznar, le Néogène est recouvert par des nappes alluviales bréchiques, fortement litées par endroits.

Les faunes de Vertébrés d'Alfacar et d'Arenas sont encore en cours d'étude, mais nous pouvons en donner une liste provisoire :

1. Arenas del Rey (marne et sable à lignite) : 1° Route de Fornes à Arenas : *Dipoïdes problematicus* Schloss., *Hipparion* sp. cf. *matthewi*, *Hipparion* sp., Cervidé, Chélonien; 2° Mine de lignite d'Arenas : *Dipoides problematicus*, *Hipparion mediterraneum concudense* Pirlot; 3° Route d'Arenas à Alhama : *Hipparion* sp. cf. *concudense*, *Hipparion* sp.

2. Alfacar (argile grise à gypse et à lignite) : 1° Cimetière d'Alfacar et Moulin de Manuel : Lagomorphe ?, *Pecora*, *Deinotherium* sp., *Trilophodon pentelicus minimus* Berg. et Crouz. ([4]), *Anancus arvernensis brevirostris* Gerv. et De Serr., *Pentalophodon sivalensis* Cault., Chélonien; 2° Tejares de Jun : *Hipparion* sp., Cervidé; 3° Las Yeseras, Alfacar : Cervidé et Chélonien; 4° El Fargue, Granada : *Anancus* cf. *arvernensis* Crouz. et Job.; 5° Route de Granada à Víznar : Rongeur; 6° Cenes de la Vega : *Hipparion* sp., « *Rhinoceros* ».

Il y a des différences entre les couches continentales du Sud-Ouest et du Nord-Est du Bassin de Granadá. Le conglomérat d'Alfacar avec ses lits d'argile rouge ravinés (régime alternant) est différent et supérieur à celui de Quéntar, à faune marine tortonienne : c'est celui-ci qui correspond à Escúzar (Sud-Oest). Le faciès de La Malá, à gypse, est concordant avec le Tortonien [Viennot ([1])] et le Pontien est discordant au-dessus : au contraire, le gypse d'Alfacar affecte un faciès de substitution au sein même des marnes et des argiles ligniteuses. Le gypse et les limons de Jun

et Pulianas, supérieurs à l'argile à gypse d'Alfacar, ont un faciès semblable à celui de La Malá; on ne saurait toutefois les comparer à ceux-ci, mais plutôt aux gypses supérieurs aux marnes d'Arenas. Le calcaire de Güevéjar a un aspect tout différent de celui d'Alhama qui réalise le type des « páramos » de Castille.

Deux hypothèses peuvent être envisagées :

1° Ou bien les couches argileuses à Vertébrés d'Alfacar correspondent aux marnes ligniteuses d'Arenas. La faune malacologique semble le confirmer. Or, les marnes d'Arenas sont comparables aux couches de Teruel, qui appartiennent au Pontien (*Hipparion* divers et *Dipoides problematicus*). Mais les argiles d'Alfacar ont donné des Proboscidiens plus évolués que ceux de Teruel (*Anancus arvernensis*, *Pentalophodon sivalensis*, et une forme naine de *Trilophodon pentelicus*).

2° Ou bien la faune d'Alfacar serait pliocène et il y aurait un important décalage entre les séries de part et d'autres du bassin. Il faudrait alors admettre à Alfacar une lacune stratigraphique correspondant au faciès lagunaire et au Pontien, et une activité sédimentaire développée au Pliocène, sans correspondant dans les parties Sud-Ouest. Un important mouvement de bascule aurait affecté l'ensemble du bassin de Granada du Pontien au Pliocène.

Laissant pour le moment de côté la question complexe des gypses du côté Sud-Ouest, et le détail de l'important conglomérat du niveau *a* ci-dessus, il me semble plus probable que le niveau *b* d'Alfacar correspond aux niveaux ligniteux d'Arenas. Cette interprétation demandera à être confirmée par de nouvelles données paléontologiques et sédimentologiques.

(1) M. Bertrand et W. Kilian, *Mission d'Andalousie*, *Ac. des Sc.*, 30, 1891, p. 377-579; P. Viennot, *Livre Jubilaire S. G. Fr.*, 2, 1930, p. 633-660; C. Sáenz, *Bol. R. Soc. Esp. H. Nat.*, 42, 1944, p. 500.

(2) E. Aguirre, *V° Congr. Int. Inqua*, Madrid-Barcelona (sous presse).

(3) E. Aguirre, *Estudios Geologicos*, 13, 1957, p. 135-140.

(4) F. M. Bergounioux et F. Crouzel, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1580.

MÉTALLOGÉNIE. — *Découverte de l'étain dans les filons du djebel Salrhef (Maroc)*. Note de M. **Henri Vincienne**, présentée par M. Paul Fallot.

Ces filons se trouvent dans la chaîne des Jebilet, qui se développe peu au Nord de Marrakech, avec une orientation Est-Ouest, entre la plaine de Ben Guérir (au Nord) et la dépression du Haouz (au Sud). On sait que cette chaîne, formée de Paléozoïque plissé à l'époque hercynienne selon un axe Nord-Nord-Est-Sud-Sud-Ouest, est considérée comme un pli de

fond anticlinal du domaine atlasique. Elle est essentiellement constituée par une série schisteuse redressée, vraisemblablement d'âge cambro-silurien, avec du Dévonien probable et un Viséen bien daté, qui se développe vers l'Est. Deux massifs granitiques hercyniens, l'un dit du Ber Ram Ram-Baméga, l'autre de Sidi Abd er Rahman, post-tectonique, y font naître deux minces auréoles de métamorphisme. Un troisième massif, qui se manifeste par de nombreux filons de pegmatite et par un intense métamorphisme du Viséen calcaire et schisteux, doit exister à faible profondeur dans la région de Sidi Bou Othmane. A l'Ouest de la route de Casablanca à Marrakech, apparaissent, en outre, des dykes et petits massifs de roches basiques, surtout de gabbros.

Le champ filonien s'étend au Sud du djebel Salrhef — ou Sarlhef —, constitué en grande partie par des gabbros, et comprend des filons Est-Ouest et d'autres à peu près Nord-Sud. La présente étude a porté sur trois de ces filons : 1° *le filon de Salrhef proprement dit*, Est-Ouest, reconnu sur 3 km, encaissé dans des schistes peu métamorphiques est en réalité composé de deux veines : l'une, épaisse de 1 m, rectiligne, postérieure, qui a fait l'objet de l'exploitation minière, l'autre, puissante de 1,50 à 2 m, se développant avec un tracé sinusoïdal de part et d'autre de la précédente et paraissant correspondre à un filon plus ancien rejeté par de petits accidents transversaux (travaux jusqu'au niveau — 70); 2° *le filon de Koudiat el Hamra*, 3 km au Sud-Ouest du précédent, orienté presque Nord-Sud, interstratifié dans les schistes avec un pendage à Koudiat de 45° vers l'Est, reconnu sur 200 à 300 m, épais de 0,30 m, au maximum (travaux jusqu'à 125 m de profondeur); 3° *le filon de Dra el Hamar*, 1 km au Nord du précédent et à l'Ouest du premier, orienté Est-Ouest, reconnu seulement en surface sur 200 m, encaissé dans des gabbros à ilménite.

La paragenèse du filon de Koudiat el Hamra est complexe, avec mispickel, pyrrhotine (transformée partiellement en melnikovite, pyrite, marcasite), blende, cuivre gris argentifère, chalcopyrite, plombs antimoniés, bournonite, galène, argents rouges (ces derniers reconnus récemment par M. Papon et moi-même), gangue de quartz, sidérose et dolomie, apatite accessoire. L'antimoine y joue un rôle important, de même que l'argent. La présence du nickel y a été constatée par la méthode des empreintes : il existe sous la forme de rare gersdorffite, mais paraît surtout lié à la melnikovite-pyrite. La paragenèse hypogène du filon de Dra el Hamar comprend la pyrrhotine, la pyrite, la chalcopyrite, la galène, réparties au sein des minerais oxydés; elle est surtout cuivreuse : c'est le seul filon Est-Ouest riche en cuivre. Quant au filon de Salrhef, sa paragenèse est beaucoup plus réduite que celle de Koudiat el Hamra. Si elle contient encore des traces de mispickel et de pyrrhotine, plutôt localisées dans la veine antérieure, elle montre surtout la melnikovite-pyrite, la blende, un peu

de chalcopyrite et la galène; la gangue est barytique à la partie supérieure, quartzeuse et carbonatée (sidérose et dolomie) plus bas; la blende noire et la galène affectent parfois des structures concrétionnées; le cuivre ne joue qu'un rôle accessoire et l'antimoine est inexistant.

C'est dans la paragenèse de Koudiat el Hamra que nous avons trouvé, sous le microscope, la *cassitérite*, localisée, soit dans le quartz, soit dans la chlorite associée au quartz, soit plus rarement dans le mispickel, qu'elle corrode. Dans le quartz, elle se présente en petites plages, plus ou moins corrodées et effilochées, parfois aussi en minces prismes allongés ou en feutrage de fines aiguilles. Dans la chlorite, elle est souvent en petits prismes quadratiques à fort relief. En section polie, ses réflexions internes trahissent une coloration brun jaune, parfois pâle et presque incolore; elle n'a pas de polychroïsme sensible; la présence de macles simples y a été observée. En lame mince, on peut constater que sa coloration peut être inégalement répartie dans le cristal. Enfin l'étain a été contrôlé par essais microchimiques, puis spectrographiques ([1]).

L'existence de l'étain a également été reconnue à Koudiat el Hamra sous la forme de rare *stannine*, soit en fines franges autour de certaines plages de blende, soit en minces veinules dans celle-ci, mais *toujours au contact de la sidérose ou au voisinage de ce contact.* La stannine peut y être accompagnée de cuivre gris ou de chalcopyrite. La finesse de la cristallisation rend la détermination délicate. Néanmoins la coloration beige un peu brunâtre est celle des stannines de référence et le pouvoir réflecteur est un peu inférieur à celui du cuivre gris. La polarisation, faible et difficile à voir, rapproche le minéral de la stannine « normale » de Vaulry. L'action de l'acide nitrique concentré donne une légère attaque avec enduits irisés. Enfin, l'isolement du minéral étant impossible, nous avons constaté l'existence de l'étain, par la microchimie, dans la blende à inclusions de stannine. Ce dernier minéral semble s'être séparé de blende ayant remplacé de la cassitérite lors de sa mise en place.

Ni à Salrhef, ni à Dra el Hamar, nous n'avons observé la cassitérite et la stannine. Mais deux essais microchimiques sur des blendes noires du filon de Salrhef, l'une en grandes cristallisations, l'autre en concrétions fibreuses, y ont mis en évidence l'existence de l'étain. D'autre part, un essai spectrographique, sur cette même blende fibreuse, a confirmé ce résultat et montré en outre l'existence de molybdène, souvent présent dans les paragenèses stannifères.

La présence de l'étain dans les filons du Salrhef permet de les rapporter génétiquement aux granites hercyniens du voisinage — non aux gabbros comme on aurait pu l'admettre — et de les considérer, au moins en partie, comme d'âge hercynien. C'est en particulier ce qui découle de l'étude du filon hypo à mésothermal de Koudiat el Hamra : orienté Nord-Sud, ce

filon est, par l'abondance du mispickel et de la pyrrhotine, par ses minéralisations sulfo-antimoniées, par la présence de la cassitérite, nettement différent des filons Est-Ouest et de température de formation franchement plus élevée. Quant aux filons Est-Ouest de Salrhef, ils sont de formation méso à épithermale, comme l'indiquent la rareté du mispickel, la présence de la barytine, l'existence de blende et de galène concrétionnées; mais dans l'état actuel de nos connaissances, ils pourraient sembler plus tardifs et résulter, ainsi qu'en témoignerait la blende noire concrétionnée stannifère, du remaniement de la minéralisation du filon Nord-Sud. En tout cas, si la minéralisation des filons Est-Ouest s'avérait contemporaine de celle des filons Nord-Sud, le fait poserait la question de l'âge des failles Est-Ouest parallèles aux failles bordières du pli de fond des Jebilet et ferait remonter la genèse de ces failles et l'ébauche du pli de fond au moins à la fin de l'orogénie hercynienne. Quant aux gabbros, comme celui de Dra el Hamar nettement influencé par la métallogénie du filon, ils seraient manifestement antérieurs aux granites hercyniens.

C'est la deuxième région du Maroc où l'on signale la présence de l'étain, la première étant celle d'Oulmès et du Ment dans le Maroc central. Cette découverte est à rapprocher de l'existence de minerais de tungstène et de molybdène, dans le voisinage immédiat, près de Sidi Bou Othmane et de Frag el Ma et, plus au Nord, dans les Rehamna, où j'ai notamment observé l'association du wolfram et de la scheelite avec le bismuth natif dans les filons de Sidi Bou Azzouz, près d'Oulad-Hassine. Elle vient préciser les caractères de la « province métallogénique, surtout tungstifère, étroitement liée à la province pétrographique des granites hercyniens » du domaine atlasique ([2]).

([1]) Les essais microchimiques ont été effectués par M. Tabouret, Ingénieur civil des Mines; les essais spectrographiques, par M. Landais.

([2]) J. Agard et F. Permingeat, *Service géol. Maroc*, *Notes et Mémoires*, n° 87, chap. 1, 1952, p. 17-44.

(*Laboratoire de Géologie appliquée de l'École des Mines de Paris.*)

PALÉONTOLOGIE. — *Sur l'attribution du* Distichoplax biserialis (*Dietrich*) *Pia aux Ptérobranches* (Rhabdopleura). Note de Mme **Paul Lemoine**, présentée par M. Paul Fallot.

Distichoplax biserialis considéré par des paléobotanistes comme une algue calcaire (mélobésiée ou siphonée) est très certainement un Ptérobranche du genre *Rhabdopleura* Allman déjà connu à l'Éocène inférieur (*Rhabdopleura eocenica* Thomas et Davis).

Distichoplax biserialis (Dietrich) Pia est un fossile très caractéristique de l'Éocène inférieur dans de nombreuses régions et très facile à identifier au premier coup d'œil en plaques minces; à ce double titre il est fort intéressant; or sa position systématique est restée incertaine.

Observé par Trauth (1918), placé parmi les algues calcaires et dans le genre *Lithothamnium* par Dietrich ([1]), il en fut retiré par Pia qui créa pour lui le genre *Distichoplax* ([2]). En l'absence d'organes reproducteurs J. Pia et G. F. Elliott ([3]), indécis sur la place à lui attribuer dans une famille connue, le considèrent cependant comme une algue.

Ayant eu l'occasion de l'observer depuis 1933, mélangé à des Corallinacées, il ne m'a jamais semblé qu'il puisse s'agir d'une algue calcaire. Je l'ai étudié d'abord dans des plaques minces de Louis Mengaud de l'Yprésien-Lutétien inférieur de Roiz (Santander), puis je l'ai retrouvé dans celles de Henri Douvillé de l'Yprésien ou Lutétien de Gan (B.-P.), de Buxtorf du Thanétien de Montardit (Ariège), et récemment, dans des plaques de M. J. Hilly, de l'Edough (Nord-Constantinois, Algérie) et de M. P. Fallot de l'Éocène inférieur du Rif septentrional marocain [figurés par M. M. Durand Delga ([4])]. Ses divers aspects sont identiques aux figures et descriptions données par J. Pia et G. F. Elliott et auparavant par Dietrich.

1. Il se présente sous l'aspect de fragments de tiges de moins de 150 μ de diamètre, la longueur maximum observée est 1,4 mm (par J. Pia, 2 mm). Au centre est un axe médian foncé très nettement marqué, légèrement sinueux, d'une épaisseur variable (jusqu'à 25 μ); de part et d'autre, deux rangées de pseudo-cellules dont les cloisons obliques atteignent l'axe en réalisant souvent un aspect en chevron. Ces cellules mesurent 40 à 70 μ entre le bord et l'axe; leur largeur est de 20 à 40 μ, jusqu'à 55 μ. L'axe peut présenter sur son parcours une tendance au décollement et même se diviser en deux branches divergentes, chacune entraînant avec elle une des deux rangées de cellules. Enfin, dans leur partie externe les cellules peuvent contenir des sortes de logettes ovales de 55 × 30 μ; la marge, souvent floue, peut être bordée par des sortes de cellules de 15 à 25 μ de haut.

2. Dans d'autres cas l'aspect est différent. Les cloisons des cellules sont plus irrégulières et sont perpendiculaires à un axe mince dont le tracé est en zig-zag; les cellules ont la même longueur que précédemment 35 à 55 μ, mais beaucoup plus étroites : 10 à 15 μ.

3. Enfin d'autres coupes ne montrent que des cellules ovales; et il peut exister un aspect intermédiaire entre le 2 et le 3.

Un même fragment peut présenter successivement les aspects 1 et 2 et il apparaît évident qu'ils dépendent de l'orientation de la section. Pia a proposé une reconstitution de cet organisme [([2]), *fig.* 8] comme une mince feuille libre qui, repliée et vue dans le sens de la longueur, puis de la largeur, offrirait ces deux aspects (*fig.* 6 et 7).

Par suite de l'absence de coupes de forme circulaire, Pia a éliminé les algues en forme de tige et indiqué quelque similitude avec les *Lithoporella*, Mélobésiées monostromatiques, adhérentes, rarement fructifiées à l'état fossile dont les cellules ont des dimensions voisines; mais leurs cloisons ne sont jamais obliques; en supposant qu'un *Lithoporella* soit devenu libre et bistromatique, les cloisons, moins rigides, auraient été perpendiculaires à l'axe et ce dernier n'aurait pas été aussi épais que dans *D. biserialis*.

J'ai donc cherché dans différents groupes zoologiques la place du *D. biserialis* sans aucun succès, jusqu'à ce que M. Cl. Delamare-Deboutteville m'ait aiguillée vers les Ptérobranches et le genre *Rhabdopleura* Allman.

D'après la description donnée par Waterlot ([5]) et la figure de Dawydoff [([6]), *fig.* 1, p. 460], les *Rhabdopleuridæ* forment une cœnécie dont le test chitineux est flexible et élastique; la cœnécie est constituée par un tube principal rampant de 100 μ de diamètre, qui se ramifie et donne naissance aux zoécies contenant les zooïdes. Ce tube contient un stolon de 25 à 30 μ de diamètre dont la gaine à parois minces est fortement pigmentée. La paroi de ces tubes rampants est constituée de segments fusiformes dont les extrémités aiguës, coupées en biseau, s'agencent pour former deux lignes suturales longitudinales en zig-zag, structure spéciale aux Ptérobranches et aux Graptolithes (embranchement des Stomocordés).

Ce que nous observons à l'état fossile dans le *D. biserialis*, ce sont, le plus souvent (1er cas), les fragments du tube principal de la cœnécie avec son stolon noir qui apparaît comme un axe épais; les pseudo-cellules sont les segments des parois du tube chitineux vu, non pas en surface, mais en coupe. Dans le deuxième cas, la coupe est plus tangentielle, le stolon noir n'est plus visible, seuls apparaissent les segments avec la suture en zig-zag. Dans le troisième cas, les cellules ovales représentent encore un autre aspect de la structure fusellaire, sans que la suture soit visible.

La ressemblance de *D. biserialis* avec les *Diplograptus* a frappé ceux qui l'ont observé; mais la présence du stolon noir place *D. biserialis* parmi les *Rhabdopleuridæ* représentés actuellement par le seul genre *Rhabdopleura*, largement répandu. Or, ce genre a été découvert en 1949 à l'état fossile à la fois dans le Maestrichtien-Danien de Pologne par Kozlowski ([7]) et dans l'Yprésien du Hampshire en Angleterre par Thomas et Davis ([8]).

En Pologne, Kozlowski a observé dans les carottes d'un sondage, sur une épaisseur de sédiments de 60 m, des restes abondants dans lesquels il a reconnu : 1° des tubes zoïdaux entiers qu'il a pu isoler en dissolvant la gangue; 2° des tubes rampants contenant les stolons; 3° plus abondamment, des stolons nus auxquels étaient souvent fixés des kystes de bourgeons. En Angleterre, Thomas et Davis ont figuré, conservées par la pyrite de fer, toutes les parties des cœnécies (tubes rampants « creeping stems » et tubes zoïdaux) observé les sutures des segments

de la paroi des tubes rampants (plus nettes que celles des actuels), ainsi que des parties adhérentes des tubes zoïdaux; ils ont vu le stolon (pectocaulus) isolé (*pl.* II, *fig.* 4 et *fig.* texte 4), sa ramification et sa relation avec les tubes rampants. Ils l'ont nommé *Rhabdopleura eocenica.*

Distichoplax biserialis et *Rhabdopleura eocenica,* tous deux de l'Éocène inférieur, paraissent très voisins sinon identiques. Cependant il est sans doute prématuré de conclure à leur complète ressemblance. *D. biserialis* a été figuré sous les mêmes aspects par Trauth, Dietrich, Pia, Elliot et Durand Delga, et a toujours été vu en plaques minces, tandis que *Rh. eocenica* et *Rhabdopleura* sp. de Pologne, ont été observés en individus entiers et non en plaques minces.

Quant à *Distichoplax uniseriale* Pfender et Schneegans ([9]) que j'ai observé dans cinq gisements, associé au *D. biserialis,* il m'a paru en être seulement des fragments et non une espèce spéciale.

Il est souhaitable que les géologues recherchent *Distichoplax biserialis* qui leur rendra les plus grands services par sa localisation dans l'Éocène inférieur et, en l'isolant de la gangue, le comparent au *Rhabdopleura eocenica* Th. et Dav.

Par la découverte récente d'un *Cephalodiscus* par MM. Abrard, Dollfus et Soyer ([10]) dans l'Éocène du bassin de Paris, les deux ordres de Ptérobranches : les *Rhabdopleuridæ* et les *Cephalodiscidæ,* sont à présent connus à l'état fossile en France.

(1) DIETRICH *in* SVEN HEDIN, *Eine Routenaufnahmen durch Ostpersien*, 2, 3, 1927, p. 459, *pl.* II, *fig.* 1.

(2) PIA, *Vest. Stat. Geol. Ust. Cesko Rep.*, 10, nos 1, 2, 1934, p. 14.

(3) ELLIOTT, *Microp.*, 2, 1956, p. 327, *pl.* II, *fig.* 1.

(4) FALLOT, DURAND DELGA et MAGNÉ, *Notas Inst. Geol. y Miñ. España*, 1957, n° 48.

(5) WATERLOT *in* PIVETEAU, *Traité de Paléontologie*, III, 1953, p. 963, *fig.* 1.

(6) DAWYDOFF *in* GRASSÉ, *Tr. zoologie*, 11, 1948, p. 454-489, *fig.* 80.

(7) KOZLOWSKI, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1505.

(8) THOMAS et DAVIS, *Abstr. Proceed. Geol. Soc.*, n° 1450, 1949, p. 79 et *Bull. Br. Mus. Nat. Hist. Geol.*, 1, n° 1, 1949, p. 1-4, *fig.* texte 3, *pl.* 1.

(9) PFENDER et SCHNEEGANS, *C. R. Som. Soc. Géol. Fr.*, 1949, p. 91.

(10) ABRARD, DOLLFUS et SOYER, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, (5), 20, p. 51, *pl.* III.

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Régime thermique au voisinage d'un filon hydrothermal.* Note (*) de M. **PIERRE LAFFITTE**, présentée par M. René Perrin.

Dans une roche homogène où la chaleur se transmet par conduction, où les coefficients moyens de conductivité K et de diffusivité k des roches ne dépendent pas de la température, la température V en un point M (x, y, z) au temps t satisfait à l'équation

$$k\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 V}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}\right)=\frac{\partial V}{\partial t}.$$

Elle est déterminée par les conditions aux limites et les conditions initiales.

Prenons des conditions schématisant le cas d'un filon plan vertical parcouru par un fluide chaud ascendant, encaissé dans une roche homogène où, initialement, existe un gradient géothermique normal. Le schéma ne sera pas valable au voisinage de la zone d'alimentation du filon ($z = z_0$) ni au voisinage de la surface topographique ($z = 0$). En outre les filons ayant toujours une extension horizontale limitée, le schéma n'est pas valable pour (y) en valeur absolue supérieur à y_0. [*fig.* 1]. Le même schéma permet d'étudier le régime thermique au voisinage de microfailles (métasomatose de fissuration de Korjinski).

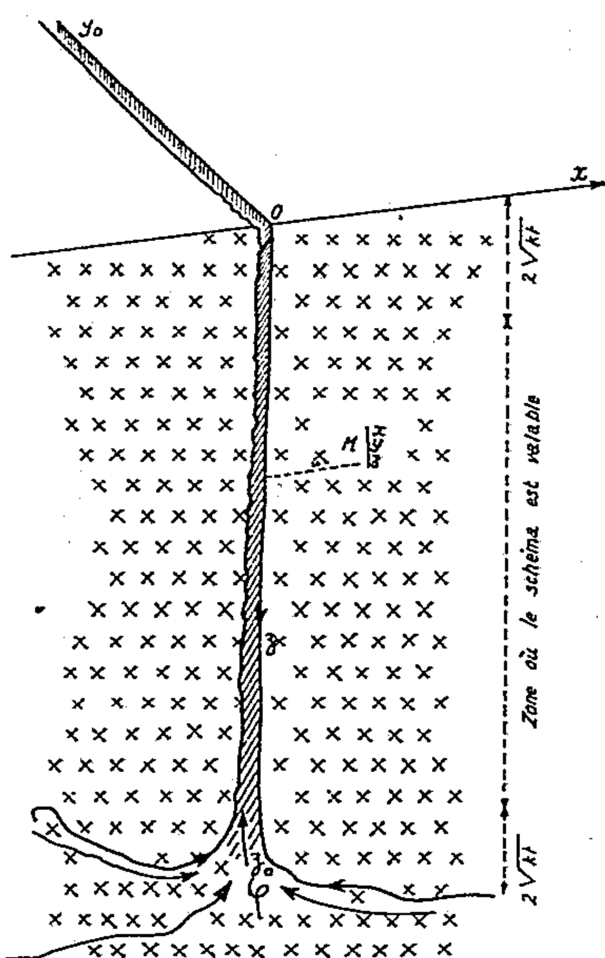


Fig. 1.

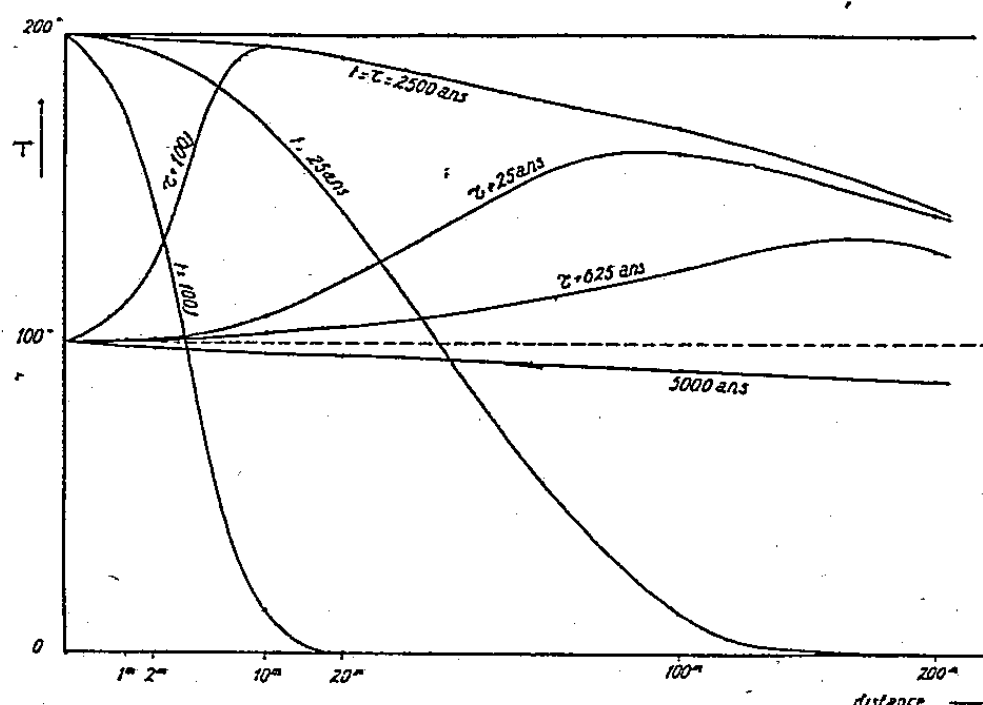


Fig. 2.

Nous supposons que la paroi du filon $x = 0$ est maintenue, par le fluide qui se refroidit légèrement, à la température constante et croissant avec la profondeur : $V_1 + \mu_1 z$. Nous aurons $V(x, y, z, 0) = V_0 + \lambda z$; $V(0, y, z, t) = V_1 + \mu_1 z$. Posons $T_1 = V_1 - V_0 + (\mu_1 - \lambda) z$.

Régime thermique dans les épontes et les dépôts filoniens. — L'augmentation de température en un point $M(x, y, z)$ au temps t est

$$\varphi = T_1 \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x}{2\sqrt{kt}}}^{\infty} e^{-u^2} du. \tag{1}$$

Si la température $V(0, y, z, t)$ est égale à $V_1 + \mu_1 z$ entre les temps $t = 0$ et $t = \tau$ et à $V_2 + \mu_2 z$ pour $t > \tau$, nous aurons avec les notations correspondantes

$$\varphi = T_1 \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x}{2\sqrt{kt}}}^{\infty} e^{-u^2} du + (T_2 - T_1) \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x}{2\sqrt{k(t-\tau)}}}^{\infty} e^{-u^2} du. \tag{2}$$

La valeur $2\sqrt{kt}$, homogène à une longueur caractérise en quelque sorte la distance d'in-

fluence. Pour $x = 2\sqrt{kt}$, l'échauffement est de 15 % de la valeur en $x = 0$; à une distance double, l'échauffement est de 0,04 %. Pour $t = 1000$ ans, $2\sqrt{kt} = 500$ mètres, pour $t = 1$ jour, $2\sqrt{kt} = 0,8$ m si $k = 8,02$ cm²/s.

La figure 2 (même valeur de k ; $\tau = 2500$ ans ; $T_1 = 200°$; $T_2 = 100°$) donne la valeur de l'échauffement dans la roche encaissante en fonction de la distance x au filon pour diverses valeurs du temps.

L'histoire thermique effective en un point d'un filon est mal connue. Il semble néanmoins qu'au cours de la croissance d'un minéral ou du dépôt d'une séquence paragénétique, la température s'abaisse.

Ceci suppose soit que le débit de fluide hydrothermal décroisse plus vite que φ_t, soit que la température d'origine des fluides s'abaisse. Or, le régime des eaux thermales, en général stable assez longtemps, varie parfois brutalement. Si, à la suite d'un mouvement tectonique, un circuit de fluide hydrothermal est remplacé par un autre à température moins élevée, nous aurons après un régime transitoire de durée très faible (quelques jours) des conditions voisines de celles régies par l'équation (2).

Dans l'interaction entre filon et roches encaissantes, il peut donc exister (*fig* 2) des périodes assez longues où le gradient thermique est inversé, sur une distance de l'ordre de l'hectomètre. Des diffusions (Effet Ludwig-Soret) et même une certaine percolation se produiront. Des études de laboratoire du type de celles de R. Euler et E. Hellner [1] et surtout des études de terrain sont indispensables pour en examiner l'importance.

Régime thermique dans le fluide. — Nous négligerons les phénomènes thermiques dus au laminage et au dépôt de corps transportés et admettrons que la perte de chaleur par conduction dans les épontes constitue la seule cause de variation de température du fluide. Avec les conditions imposées cette perte vaut $KT_1/\sqrt{\pi kt}$ par centimètre carré.

Nous noterons par φ le débit du fluide, C sa capacité calorifique, H le coefficient de conductivité de surface entre fluide et roche.

— La température du fluide diffère de la température de l'éponte d'une quantité négligeable $[(K/H)(T_1/\sqrt{\pi kt})]$ dès que t dépasse 1 jour.

— Si le débit reste égal à $2K(T_1/C\lambda\sqrt{\pi kt} = \varphi_t$, le gradient vertical de température dans le fluide filonien reste égal au gradient géothermique. Notons que des conditions initiales voisines du schéma théorique pourront effectivement être réalisées (débit initial important lors de l'ouverture d'une faille thermale).

Ce débit φ_t correspond par mètre de longueur de filon selon Oy à un débit de 1,8 l/sec, 100 jours après l'instant initial ; 0,054 l/sec pour $t = 300$ ans [en prenant $K = 0,01$ cal/s/°/cm ; $k = 0,02$ cm²/s ; $\lambda = 3.10^{-4}$°/cm ; $C = 1$ cal/g ; $V_0 = V_0 + 200$]°.

Si le débit et la température d'alimentation $V_1 + \mu_1 z_0$ du fluide restaient constants, la température en un point du filon s'élèverait progressivement jusqu'à une valeur voisine de $V_1 + \mu_1 z_0$.

On admet généralement que c'est surtout le refroidissement des fluides hydrothermaux qui provoque, par suite de la baisse de solubilité de corps

dissous, les dépôts filoniens hydrothermaux. On admet aussi, parfois implicitement, que la « zonation hydrothermale d'Emmons » est une zonation thermique. Or, les débits de très nombreuses sources thermales actuelles sont supérieures aux valeurs φ_t qui correspondent à un refroidissement de l'ordre de 30° par kilomètre de montée verticale. On peut donc en conclure :

1° dans de nombreux cas, le refroidissement des fluides hydrothermaux au cours de leur ascension est très faible. La chute de température n'est pas la cause principale du dépôt des minerais et de leur gangue;

2° le fait que la zonation verticale soit plus rare que la zonation horizontale peut aisément s'expliquer; en bout de filon (pour $y > y_0$ avec les notations adoptées) le refroidissement est plus rapide;

3° dans l'interprétation géologique des mesures de solubilité effectuées en laboratoire, (par exemple, études de Kennedy ou de Wyart sur la solubilité de la silice), il faut tenir le plus grand compte des variations de solubilité avec la pression.

(*) Séance du 31 mars 1958.

(1) *Geoch. Cosm. Acta*, 3, 1958, p. 220.

PHYSIQUE DU SOL. — *Desséchement du sol et évolution des profils hydriques.* Note (*) de MM. **Marc Hallaire** et **Stéphane Hénin**, présentée par M. Charles Maurain.

Dans une précédente Note (1) nous avons montré que l'application des équations de diffusion à la circulation de l'eau dans le sol était soumise à restrictions et nécessitait en particulier la définition d'un potentiel efficace, distinct du potentiel capillaire tel qu'on mesure ordinairement ce dernier en fonction du taux d'humidité H.

Il ne nous a pas paru possible *a priori* d'établir un critère permettant d'évaluer ce potentiel. Aussi sommes-nous repartis de l'expérience suivante : Une série de cylindres à fond clos, remplis de terre à la même humidité initiale H_0, sont soumis à une même évaporation E(mm/jour), constante, mais durant des temps t variables.

On peut évaluer par simples pesées des cylindres, les quantités d'eau évaporées Et(mm). De plus, retirant de temps en temps des cylindres de l'expérience, on peut déterminer tranche par tranche, l'humidité H (eau pour cent de terre sèche) de la terre dans chacun d'eux. La succession des profils hydriques ainsi obtenus fournit tous les éléments caractérisant la dynamique de l'eau, c'est-à-dire : débit q(mm/jour), gradient d'humidité dH/dz, variation d'humidité dans le temps dH/dt pour chaque profondeur.

En premier lieu l'expérience montre qu'à un niveau z, et sous l'effet d'une

évaporation constante, la variation de l'humidité dans le temps demeure elle-même sensiblement constante :

$$\frac{dH}{dt} = \rho(z) = \text{Cte}.$$

On constate d'autre part que ρ varie avec la profondeur suivant la relation :

$$\rho = \rho_0 \exp(-az)$$

tout au moins si le sol est pulvérulent. On verra plus loin comment il convient de corriger cette relation si le sol est cohérent.

Le débit au niveau z en millimètres par jour est alors donné par la relation suivante (σ représentant la densité apparente du sol sec) :

$$(1) \qquad q(z) = \int_z^\infty \left(-\frac{\sigma}{10}\frac{dH}{dt}\right)dz = -\frac{\sigma\rho_0}{10a}\exp(-az).$$

Pour $z=0$, c'est-à-dire en surface, le débit q n'est autre que l'évaporation E. Il vient donc

$$(1') \qquad E = -\frac{\sigma\rho_0}{10a}, \qquad \text{d'où} \qquad q(z) = E\exp(-az).$$

La variation d'humidité dH/dt s'écrit maintenant :

$$(2) \qquad \frac{dH}{dt} = -\frac{10aEt}{\sigma}\exp(-az),$$

équation qui met en évidence le rôle de l'évaporation dans la vitesse de dessèchement. L'intégration de cette équation donne enfin l'humidité H au temps t et au niveau z :

$$(3) \qquad H_0 - H = \frac{10aE_t}{\sigma}\exp(-az).$$

On peut à présent calculer les différents termes de la formule de diffusion :

$$(4) \qquad q(z) = \Lambda\frac{dH}{dz}.$$

En utilisant la valeur du débit $q(z)$ donnée par (1′) et celle de dH/dz tirée de (3) on constate que

$$(5) \qquad \Lambda = \frac{\sigma}{10a^2t}.$$

Ce résultat peut d'ailleurs être vérifié directement. Si l'on considère deux profils hydriques déterminés à deux moments successifs, de façon à pouvoir évaluer les débits à toute profondeur et si l'on porte sur un graphique les valeurs du débit q aux différents niveaux z en fonction des gradients dH/dz correspondants, les points obtenus s'alignent sur une droite passant par l'origine. Pour une succession de profils hydriques, on obtient toujours de telles droites mais le coefficient angulaire décroit avec le temps t conformément à l'équation (5). Ce résultat est évidemment contraire à la théorie classique

selon laquelle A ne devrait pas dépendre de la durée de l'expérience. La formule de diffusion (4) se trouve infirmée à nouveau.

On notera que le coefficient a, de par sa position dans le terme $\exp(-az)$, est l'inverse d'une longueur. Or lorsque a tend vers zéro, le terme $\exp(-az)$ tend vers 1, le taux de séssèchement $dH/dt = 10\ aE/\sigma \exp(-az)$ s'annule en même temps que a. Mais ce phénomène de circulation sans déssèchement répond à l'image du déplacement d'une colonne d'eau continue et théoriquement infinie dans un tube capillaire qui évaporerait par son ménisque supérieur. La quantité $1/a$ peut ainsi être assimilée à la longueur des films liquides, valeur qui exprime d'ailleurs la quantité et la qualité des contacts dont semblait dépendre le potentiel efficace.

Dans le cas d'un sol cohérent, c'est-à-dire normalement tassé et ayant une humidité initiale Ho suffisamment élevée, on obtient dans le système de coordonnées (q, dH/dz) un faisceau analogue de droites mais celles-ci coupent l'axe des débits en un point d'ordonnées q'_0. Ce résultat, d'ailleurs observé par E. C. Childs sur le sol en place ([2]) résulte de ce qu'en sol cohérent, la courbe de variation de ρ avec z, soit Γ, s'écarte de la courbe exponentielle Γ' au dessous d'une certaine profondeur z_1, faisant apparaître une diminution du coefficient a.

En effet si l'on désigne par β la surface comprise entre Γ et Γ', surface qui correspond à la quantité d'eau transportée sous forme de films de plus en plus longs, le calcul montre que la relation entre le débit q et le gradient dH/dz devient

$$q = \frac{\sigma}{10 a^2 t} \frac{dH}{dz} + q'_0 \qquad \left(q'_0 = \frac{\beta\sigma}{10}\right),$$

ce qui traduit bien le fait expérimental trouvé.

On doit souligner que les résultats rapportés ci-dessus ne font pas ressortir le détail du mécanisme de la circulation. On aboutit seulement à une certaine loi de distribution du déficit en eau en fonction de la profondeur. Le profil hydrique, tout en restant sous la dépendance d'un phénomène de succion que traduit le terme E dans la formule (2), est entièrement déterminé par la structure du milieu exprimée par le terme $\exp(-az)$ et en particulier par la continuité des films d'eau représentée par a. Il s'ensuit que l'étude de l'évolution de l'eau en milieu non saturé doit être poursuivie en tenant compte non seulement de la structure du sol mais aussi de l'humidité initiale H_0, dont dépend la continuité du réseau liquide. Enfin le desséchement d'une couche sèche à travers une couche plus humide, signalé dans une précédente Note ([1]) devient conforme à une certaine logique du phénomène de desséchement; il traduit simplement la continuité des films de la couche supérieure humide à la couche inférieure plus sèche.

(*) Séance du 31 mars 1958.
([1]) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1720.
([2]) E. C. Childs, *The journal of agr. Science*, 26, 1936, p. 114.

MÉTÉOROLOGIE. — *Courant-jets et front polaire.* Note (*)
de MM. **Jean Bessemoulin** et **André Viaut**, présentée par M. Pierre Lejay.

On a montré ([1]) que les équations générales du mouvement de l'air conduisaient, en raisonnant sur un globe uniforme et poli, pour une atmosphère de gaz parfait et en adoptant une loi méridienne de variation de la température en $\cos^2\varphi$ (φ, latitude), à l'existence d'un canal de vent fort ceinturant le globe à une certaine latitude et présentant certaines des caractéristiques essentielles d'un courant-jet (« jet stream ») planétaire.

Outre qu'à son stade actuel, cette théorie du jet stream ne met pas clairement en évidence le fait que les courants-jets s'observent très généralement à un niveau intermédiaire entre celui de la tropopause polaire et celui de la tropopause tropicale, l'examen des cartes quotidiennes de vent en altitude nous amène à penser que l'image d'un « jet-stream » ceinturant le globe à une certaine latitude (variable avec la saison) correspond à un schéma par trop « planétaire ». Dans la réalité, on observe en effet que le ruban de vents forts en altitude, loin d'être établi selon un parallèle, dessine au contraire des méandres fortement accusés dont l'amplitude atteint fréquemment 10 à 20° de latitude; de plus, ces vents forts ne constituent pas une ceinture continue autour du globe mais se présentent sous forme de bandes de 500 à 800 km de large, de 3 à 5 km d'épaisseur et de plusieurs milliers de kilomètres de longueur.

De même que le front polaire ne se présente pas sous la forme d'une « cloison », continue tout autour du globe, entre l'air polaire et l'air tropical, l'image d'un jet-stream constituant un anneau autour de notre planète ne correspond pas à la réalité quotidienne. Tout au plus risque-t-elle d'apparaître sur des moyennes. Ce rapprochement entre « jet-stream » et front polaire n'est pas fortuit, car il existe une étroite relation entre ces deux entités.

Proposons-nous en effet de calculer le gradient vertical de la vitesse du vent d'après les équations du mouvement de l'air. Il est commode pour effectuer ce calcul de prendre la pression p comme coordonnée verticale, au lieu de l'altitude z.

Considérons l'équation du vent géostrophique (accélérations négligeables) :

$$2\vec{\omega} \wedge \vec{V} = g\,\overrightarrow{\nabla_p z},$$

où

$\vec{\omega}$ = vecteur rotation de la Terre;

$\vec{V}$, vent géostrophique (horizontal);

g, accélération de la pesanteur;

$\overrightarrow{\nabla_p z}$, gradient d'altitude (pente) de la surface isobare p.

En dérivant par rapport à p sur une verticale (x, y constants), on a

$$2\vec{\omega} \wedge \frac{\partial \vec{V}}{\partial p} = g \nabla_p \frac{\partial \vec{z}}{\partial p}.$$

Considérant l'air atmosphérique comme un gaz parfait ($p = RT\rho$) en équilibre hydrostatique ($\partial p/\partial z = \rho g$), on obtient

$$2\vec{\omega} \wedge \frac{\partial \vec{V}}{\partial p} = -\frac{R}{p}\overrightarrow{\nabla_p T},$$

où $\overrightarrow{\nabla_p T}$ est le gradient de température sur la surface isobare p.

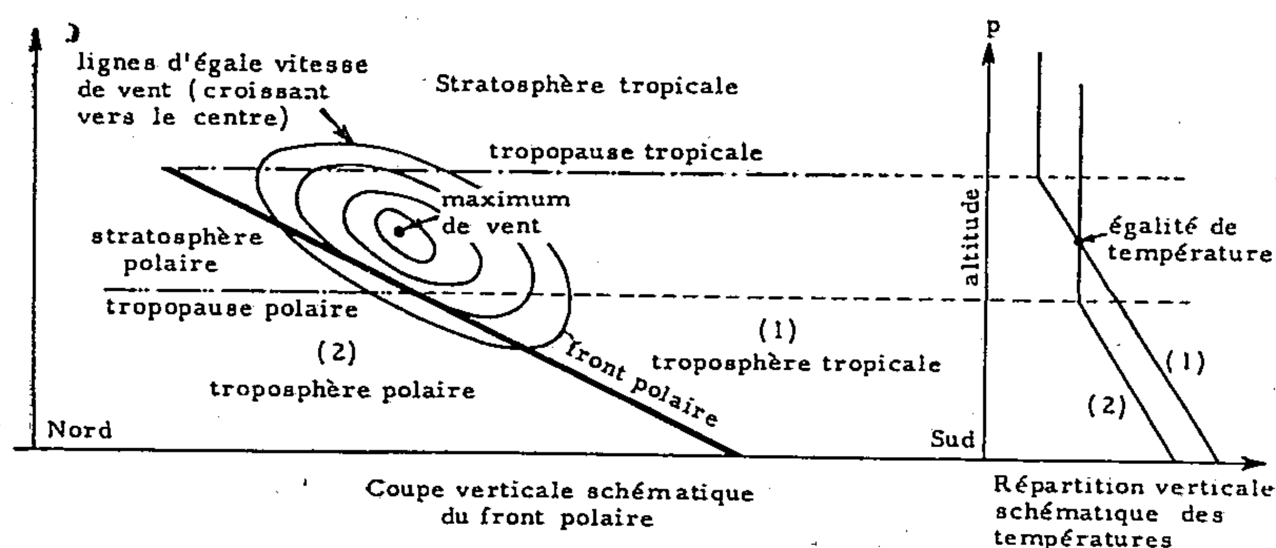


Fig. 1.

Cette formule, qui relie le gradient vertical du vent : $\partial V/\partial p$ au gradient isobare de température $\overrightarrow{\nabla_p T}$ (très proche du gradient horizontal puisque les surfaces isobares sont quasi horizontales), montre que la croissance du vent en altitude $\left(-\partial\vec{V}/\partial p\right)$ est d'autant plus grande que le gradient isobare de température $\left(\overrightarrow{\nabla_p T}\right)$ est plus fort; elle montre également que le maximum de vent est atteint au niveau où le gradient isobare de température s'annule.

On en déduit immédiatement que les régions du globe où l'on observera des vents forts en altitude sont celles qui correspondent aux plus forts gradients horizontaux de température. C'est donc le long des grands fronts et en particulier au voisinage du front polaire qu'on doit s'attendre à trouver les vents en altitude les plus forts, ce qui établit la liaison entre fronts (en particulier fronts polaires) et courants-jets (jet-stream). Comme le front polaire est discontinu : il y a en réalité plusieurs fronts polaires, le « jet-stream » est discontinu : il y a plusieurs courant-jets.

La figure 1 donne une coupe schématique du front polaire; on a représenté sur la partie droite de cette figure un sondage-type de température dans l'air tropical ([1]) et dans l'air polaire ([2]).

Très généralement ces deux sondages sont disposés comme sur la figure 1;

on voit que le gradient horizontal de température s'annule à un niveau compris entre les tropopauses polaire et tropicale. C'est donc à ce niveau que s'observe le maximum de vent, d'où la règle :

L'axe du courant-jet (jet-stream) se trouve au niveau où la température de la troposphère tropicale est égale à la température de la stratosphère polaire.

La figure 2 donne une coupe réelle de courant-jet sur les îles britanniques et le Nord de la France le 4 avril 1954 à 15 h T. U. ([1]); les lignes continues représentent les isocinètes du vent cotées en kilomètres par heure et les lignes en trait interrompu : les isothermes.

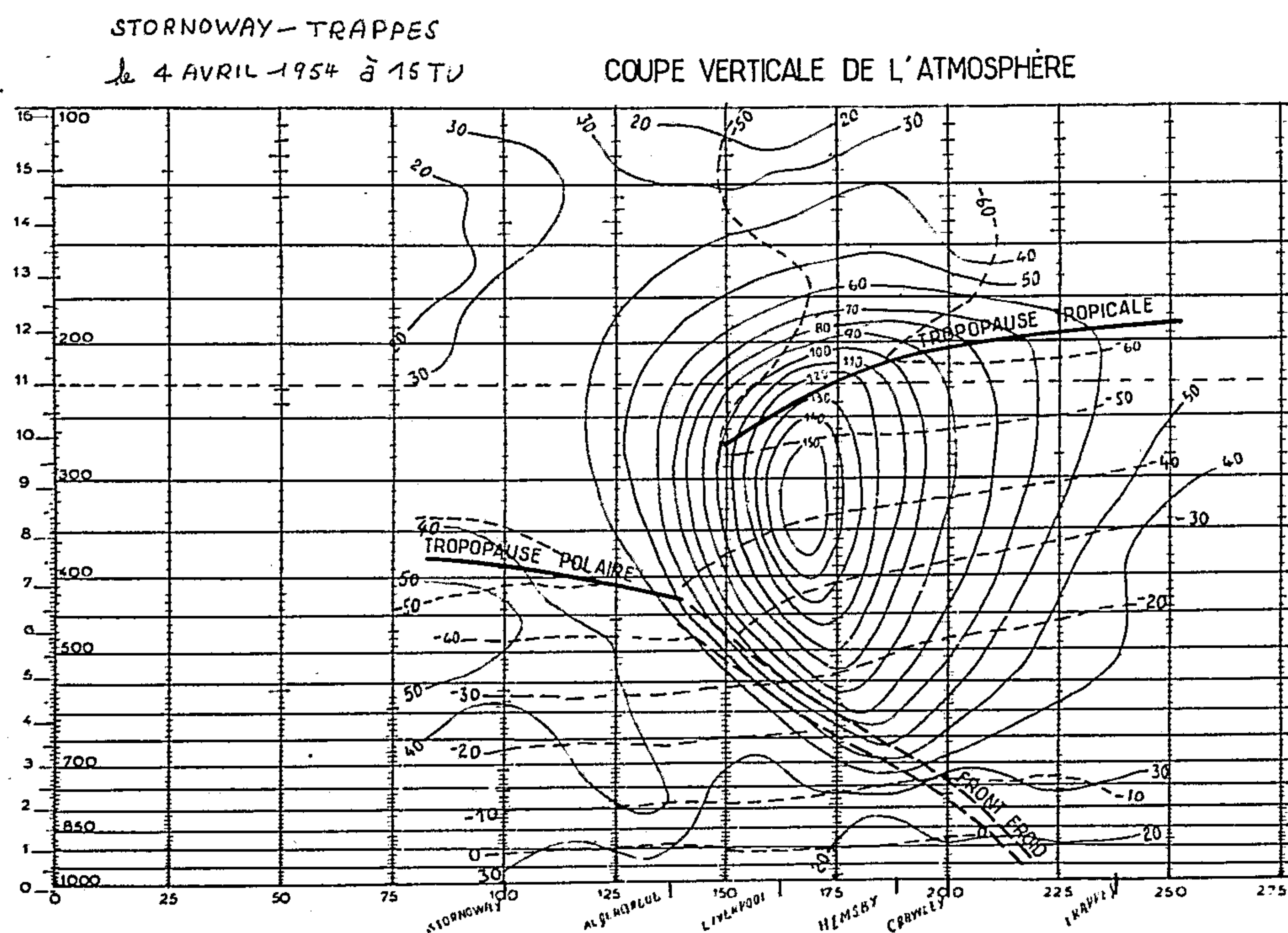


Fig. 2.

La stratosphère polaire a une température de l'ordre de — 45°; on voit que c'est bien la température qui règne au niveau du courant-jet dans l'air tropical.

L'étroite corrélation entre les fronts polaires et les courants-jets explique aisément que le « jet-stream » corresponde au maximum de précipitations (pluie ou neige), puisqu'on sait par ailleurs que les systèmes nuageux qui se développent le long des fronts (en particulier des fronts polaires) sont responsables de la majeure partie des précipitations.

En résumé, cette étude schématique montre que le « jet-stream » se présente comme un élément des perturbations plutôt que comme un élément de la circulation générale de l'atmosphère, dans la mesure évidemment où cette remarque s'applique également au front polaire.

(*) Séance du 31 mars 1958.

(1) G. DEDEBANT, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1435.

(2) Doc. Météorologie Nationale (M. Berenger).

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Nouvelles observations sur l'appareil de Golgi dans les cellules des Végétaux vasculaires.* Note (*) de M. **Roger Buvat**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'observation d'un grand nombre de dictyosomes dans les cellules des Végétaux vasculaires fournit quelques indications sur leur comportement : morphologiquement insensibles à la différenciation, ils sont disséminés dans tout le cytoplasme, ne manifestent qu'une faible polarité, et peuvent se diviser par constriction de leurs saccules.

Soupçonnée par Porter en 1956 (1), l'existence de l'appareil de Golgi dans les cellules des Végétaux supérieurs a été démontrée dans une précédente Note (2).

Depuis cette première Note, la microscopie électronique nous a permis de retrouver les structures caractéristiques des dictyosomes dans les diverses cellules de Végétaux vasculaires que nous avons étudiées. D'autres publications ont d'ailleurs confirmé la présence de ces structures chez les Plantes supérieures [Perner (3)] et chez les Algues [Rouiller et Fauré-Frémiet (4), Chardar et Rouiller (5)].

Ces derniers auteurs donnent des descriptions très claires de la structure des dictyosomes, qui paraît très semblable à celle que, avec nos collaborateurs, nous avons maintenant observée maintes fois dans nos matériels : méristèmes radiculaires d'*Allium cepa*, de *Triticum sativum*, de *Phajus Wallichi* et de *Lens culinaris*, points végétatifs de *Chrysanthemum segetum*, ébauches foliaires et méristèmes apicaux d'*Elodea canadensis*.

Les *dictyosomes* de ces végétaux sont constitués de piles de saccules aplatis formant, en profils, des structures lamellaires deux à deux réunies aux extrémités par un contour plus ou moins dilaté (*fig.* 1). La longueur assez uniforme de ces profils, *lorsqu'ils se présentent en lamelles serrées et régulières*, laissent penser que les saccules sont sensiblement isodiamétriques.

Aux extrémités des profils se voient ordinairement des renflements en ampoules et des constrictions qui suggèrent l'émission, par les bords du dictyosome, de granules ou de vésicules à contenu plus clair que leur paroi. Ce fait est confirmé par les sections tangentielles à ces bords, qui montrent un amoncellement de tels granules vésiculeux (*fig.* 4).

D'autres dictyosomes ont leurs extrémités beaucoup plus dilatées, sous formes d'ampoules dans lesquelles la préparation n'a rien conservé, et qui ressemblent à des vacuoles (*fig.* 5 et 6).

Ces divers aspects ont été décrits, notamment par Perner ([3]). Ils sont tout aussi semblables à ceux qui ont été minutieusement observés dans les cellules des Vertébrés [*voir* notamment F. Haguenau et W. Bernhard ([6])].

L'identification de ces dictyosomes ne laisse donc pas de doute, mais il nous paraît utile de résumer ici des observations récentes et de les comparer plus étroitement à l'appareil de Golgi des cellules animales.

1° Dans les cellules animales, l'appareil de Golgi, plus ou moins étendu, est généralement localisé dans une partie du protoplasme, sur un côté du noyau.

Cette localisation cytologique ne se retrouve pas dans les cellules végétales où les dictyosomes sont souvent isolés et disséminés dans tout le cytoplasme.

2° De plus, on les trouve non seulement dans les cellules méristématiques mais aussi dans les cellules différenciées, où ni leur structure ni leurs dimensions ne sont notablement modifiées, comme A. Lance l'a précédemment remarqué ([7]). La différenciation cellulaire, et notamment l'hydratation qui la caractérise, ne modifient donc pas les structures golgiennes. C'est un argument suggestif du fait que leur rôle doit être recherché dans la physiologie générale de la cellule plutôt que dans le fonctionnement spécial en rapport avec la différenciation et la spécificité cellulaires.

3° Les plus longs profils de dictyosomes que nous ayons observés sont généralement ceux qui manifestent, sous forme d'émission de vésicules ou de pseudo-vacuoles, le moins d'activité (*fig.* 1).

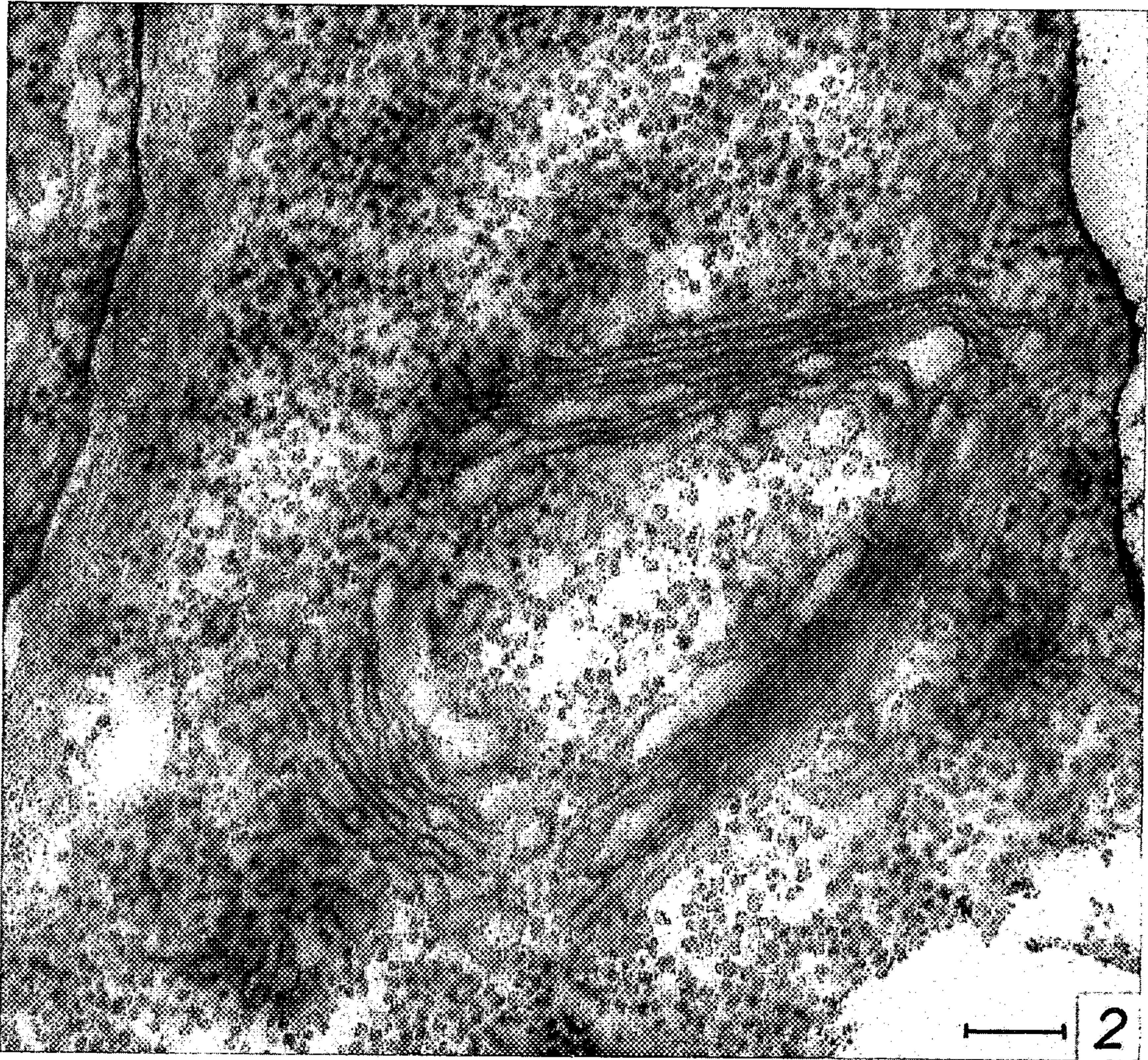
4° Au contraire, certains dictyosomes, assez réduits dans leur portion *régulièrement lamellaire,* semblent se transformer en grande partie en ampoules dilatées, à contenu de plus en plus clair (ou, si l'on veut, de plus en plus « vides » en apparence sur les préparations). La membrane limitante de ces ampoules devient également de plus en plus ténue (*fig.* 5 et 6). Remarquons qu'il ne nous a pourtant jamais été donné de constater leur transformation en véritables vacuoles, au sens de la Cytologie classique. Ces dernières ont une origine autre, elles proviennent de l'ergastoplasme ([8]).

5° Si les dictyosomes peuvent être disséminés dans tout le cytoplasme, on observe parfois des dispositions, en arcs, en lignes brisées (*fig.* 3), et plus rarement en cercles (*fig.* 2), qui suggèrent une origine commune à l'ensemble. Il est possible que les vésicules émises par le bord d'un élément s'accroissent en constituant un second dictyosome (*fig.* 2), mais d'autres figures montrent qu'un dictyosome peut se scinder en deux par constriction des saccules (*fig.* 7).

Des images remarquables de multiplication des dictyosomes ont été récemment publiées par P.-P. Grassé ([9]) à propos de Zooflagellés. Leur

PLANCHE I.





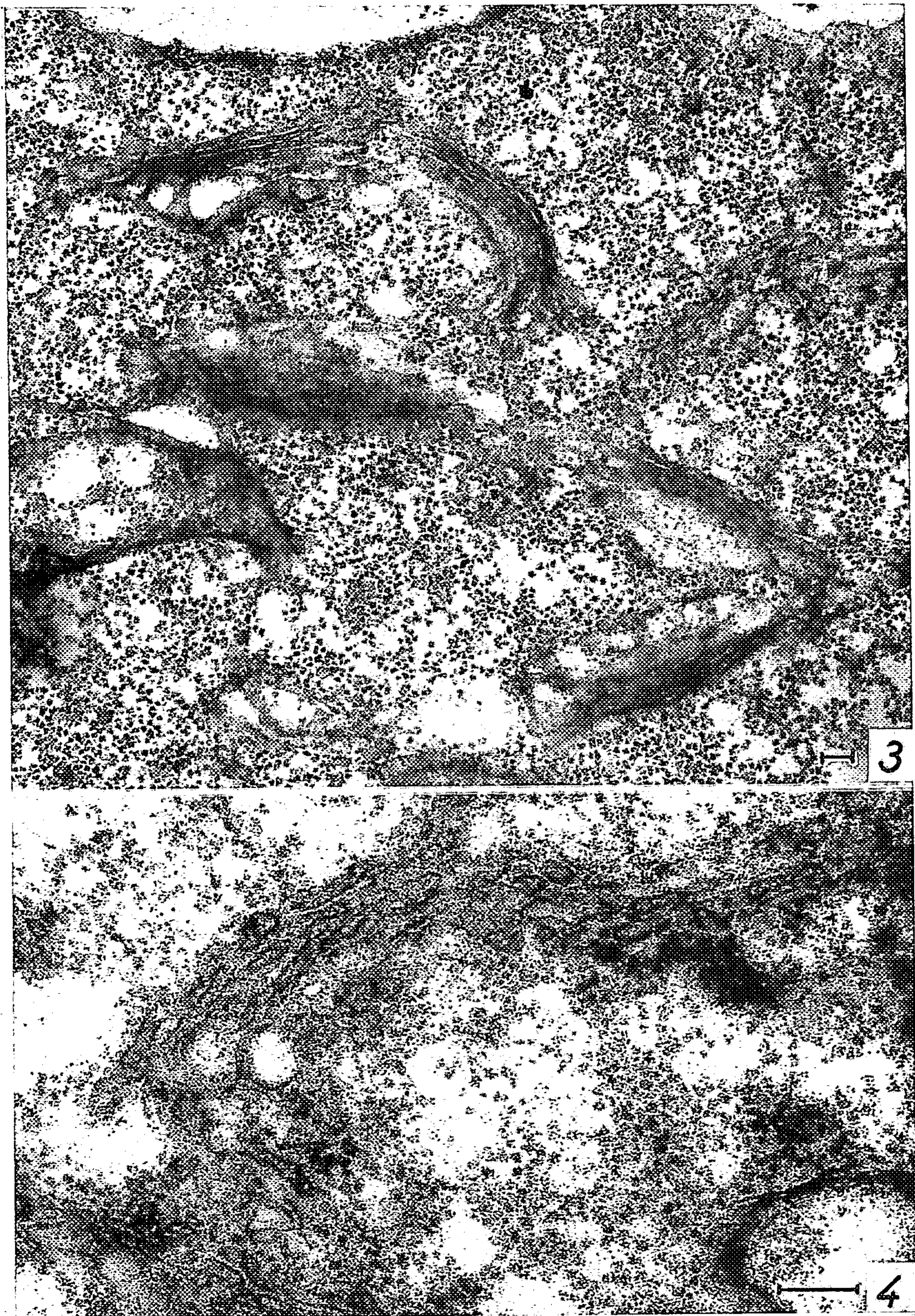
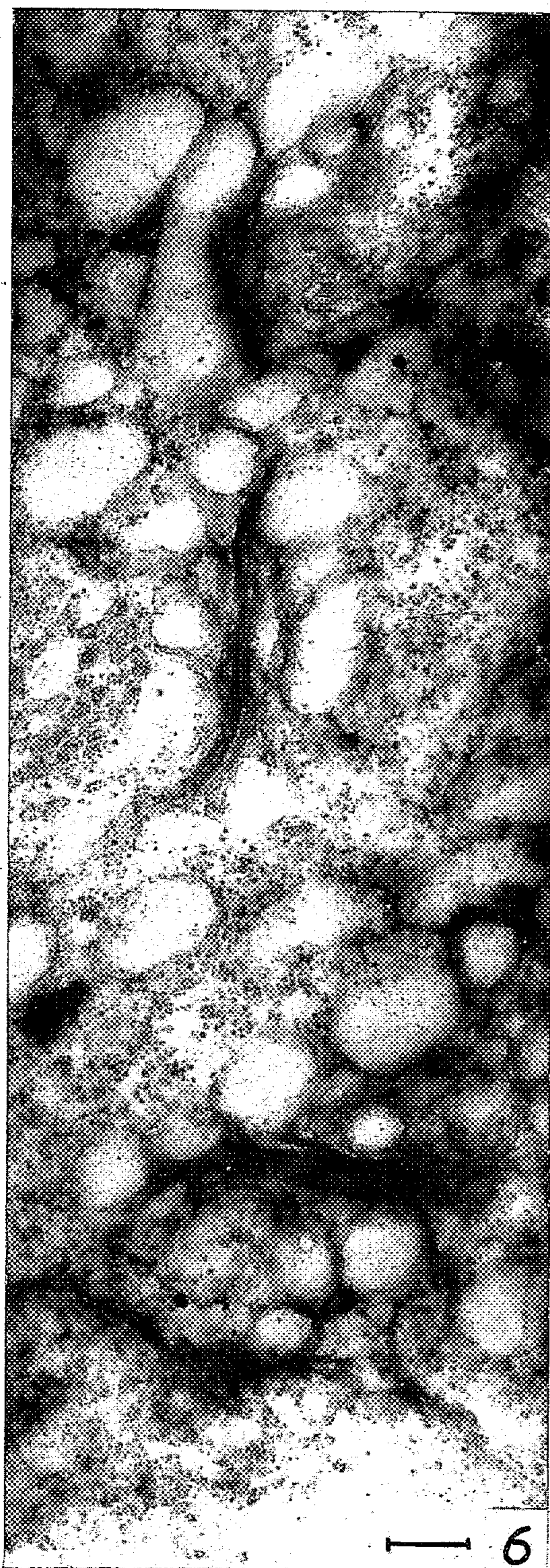
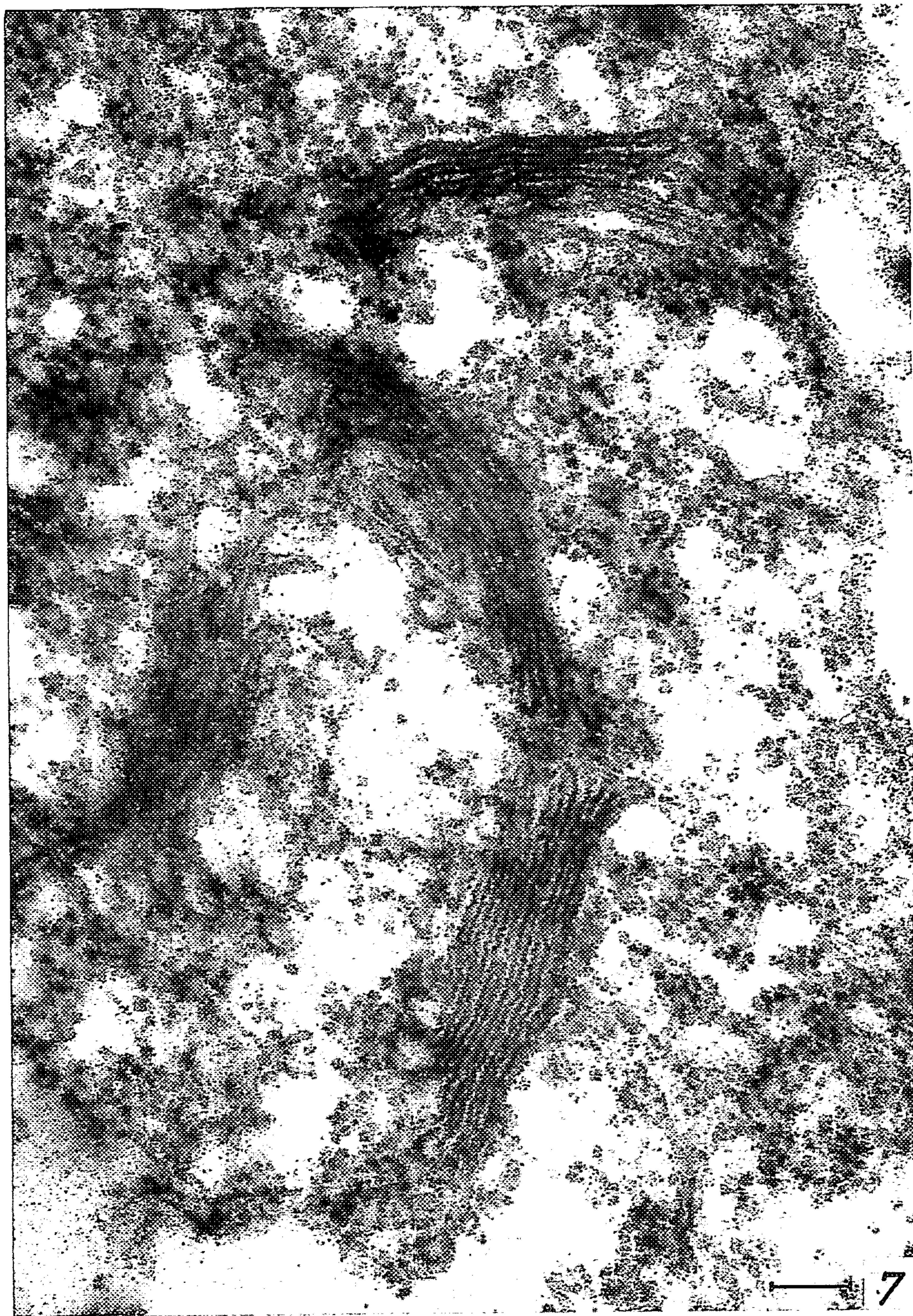

3
4

PLANCHE III.






7

interprétation, différente de la constriction que nous alléguons ici, s'explique par une autre différence sur laquelle nous terminerons.

6° Les résultats de P.-P. Grassé démontrent en effet un caractère fondamental des dictyosomes des cellules flagellées : la polarité. Le nombre considérable des saccules, leur genèse aux pôles voisins des filaments parabasaux ou du centrosome et leur transformation en substance « chromophobes » au pôle opposé, les distinguent des dictyosomes somatiques des Vertébrés où la polarité lorsqu'elle est manifeste, demeure plus discrète.

A cet égard, les dictyosomes disséminés des cellules végétales rappellent beaucoup plus ceux des cellules somatiques des Vertébrés que ceux des cellules flagellées, fortement polarisées en rapport avec la cinétide, étudiés par P.-P. Grassé et ses collaborateurs. L'identité structurale des éléments constitutifs des dictyosomes n'en subsiste pas moins.

Explication des figures.

Toutes concernent les ébauches foliaires d'*Elodea canadensis*.
Le trait noir, en regard des numéros, représente 0,1 μ.

Fig. 1. — Profil de dictyosome de type long et condensé, presque dépourvu de vésicules terminales (× 120 000).

Fig. 2. — Groupe de trois dictyosomes, profils disposés en triangle. Les angles de droite et du bas de la figure suggèrent que ces éléments résultent de la division d'un dictyosome préexistant (× 120 000).

Fig. 3. — Aire cytoplasmique renfermant les profils de six dictyosomes. La disposition des deux supérieurs et celle des trois inférieurs suggère leur origine à partir de dictyosomes préexistants. La disposition terminale et unilatérale des vésicules claires manifeste une polarité discrète (× 50 000).

Fig. 4. — Section passant par les bords de deux dictyosomes, et montrant la dissociation marginale des saccules en vésicules, la plupart très petites, quelques-unes renflées en ampoules (× 120 000).

Fig. 5. — Deux dictyosomes, séparés par un scalp mitochondrien. On y voit le gonflement des bords des saccules, sous forme d'ampoules dont la paroi devient très fine (× 100 000).

Fig. 6. — Aire cytoplasmique criblée de vésicules dont la plupart sont visiblement produites par les deux dictyosomes sectionnés dont la polarité est pratiquement effacée. D'autres se trouvaient dans le voisinage (× 100 000).

Fig. 7. — Quatre dictyosomes rapprochés, dont les deux médians montrent encore une symétrie suggérant qu'ils résultent de la division récente, par étranglement des saccules, d'un dictyosome préexistant (× 120 000).

(*) Séance du 31 mars 1958.
(1) *Harvey Lectures*, 51, 1957, p. 175-228.
(2) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1401.
(3) *Naturwissenschaften*, 44, 1957, p. 336.
(4) *Exp. Cell. Res.*, 14, 1958, p. 47-67.
(5) *Rev. Cyt. et Biol. végét.*, 18, 1957, p. 153-178.
(6) *Arch. Anat. Micr.*, 44, 1955, p. 27-55.

(7) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 352.

(8) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 350.

(9) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1278.

(Laboratoire de Botanique de l'École Normale Supérieure).

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Existe-t-il une fermentation citramalique dans le vin?* Note de M. **Jules Carles**, Mlle **Marie Lamazou-Betbeder** et Mme **Renée Pech**, présentée par M. Raoul Combes.

Parmi les acides secondaires du vin, l'un des plus abondants et des plus réguliers est l'acide citramalique qui paraît être le produit d'une décarboxylation de l'acide citrique, parallèle à celle qui transforme l'acide malique en acide lactique dans la fermentation malolactique.

Le vin est une solution d'acides organiques relativement concentrée puisque son pH atteint ou même dépasse 3. Cette acidité est due pour la plus grande partie aux acides provenant du raisin, les acides tartrique et malique, qui peuvent représenter chacun de 20 à 50 % de l'acidité organique totale et l'acide citrique qui n'en représente que 1 à 5 %; à ces acides se sont ajoutés ou substitués grâce à la fermentation, les acides succinique et lactique, sans oublier un acide volatil, l'acide acétique.

Avec ces acides, nous sommes donc renseignés sur la presque totalité de l'acidité, mais il ne faudrait pas croire que nous connaissons tous les acides car, pour ne parler que des acides fixes, la liste de ceux qu'on rencontre dans le vin dépasse la vingtaine.

Étant donnée leur faible abondance, ces acides secondaires ont assez longtemps échappé aux recherches, et même la chromatographie sur papier à double dimension en révèle directement assez peu, car l'abondance des acides malique et tartrique empêche d'atteindre une concentration suffisante pour que les taches de ces acides soient discernables. Il est nécessaire de faire précéder la chromatographie sur papier par une chromatographie préalable sur colonne avec collecteur de fractions.

Notre étude porte sur différents types de vins de Gaillac ou de Fronton. Après passage du vin sur une colonne échangeuse de cations qui retient les acides aminés, les acides organiques sont fixés sur une colonne échangeuse d'anions, élués, concentrés et placés sur une nouvelle colonne échangeuse d'anions d'où ils sont élués suivant la technique de Busch (1) légèrement modifiée, et recueillis au collecteur de fractions. La chromatographie sur papier est alors effectuée sur les fractions obtenues suivant une technique récemment mise au point (2).

Les cinq acides organiques fixes principaux, les acides tartrique, malique, citrique, succinique et lactique, sont trop connus (3) pour que nous en parlions.

A côté d'eux, nous trouvons certains acides que nous appellerons accidentels, par exemple l'acide mandélique, abondant dans les raisins provenant du cépage Mauzac : dans le moût, il représente jusqu'à 5 % de l'ensemble des acides, mais il diminue dans le vin où il tombe au-dessous de 2 %.

Parmi les acides qu'on trouve assez régulièrement dans les vins, nous avons déjà signalé l'acide quinique ([4]) généralement considéré comme le premier échelon de la synthèse des corps aromatiques; il n'est jamais très abondant, mais il l'est suffisamment pour apparaître assez souvent jusque sur les chromatogrammes directs. L'acide shikimique l'est beaucoup moins, mais nous avons pu le mettre en évidence dans quelques vins nouveaux.

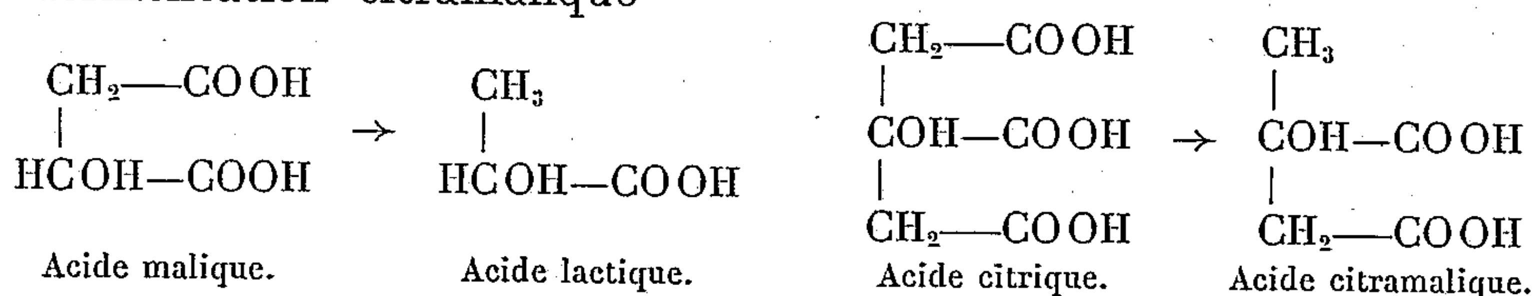
L'acide pyrrolidone-carboxylique est toujours présent, en très faible quantité d'ailleurs, sans doute, comme nous l'avons dit ailleurs ([4]) terme de passage dans la dégradation de la proline.

Les acides glycolique et glycérique, relativement abondants dans le raisin et le moût, diminuent et deviennent indiscernables lorsque diminuent les glucides.

Plus abondant que ces acides et se situant juste après les cinq principaux, nous trouvons, sur tous les chromatogrammes, l'acide citramalique dont le taux, assez peu inférieur à celui de l'acide citrique, serait d'environ 2 % du total des acides organiques.

Cet acide dont le Rf en milieu alcalin est identique à celui de l'acide succinique, tandis qu'en milieu acide il se situe à mi-chemin entre celui-ci et l'acide malique (Rg : 50 et 110) ([2]), a déjà été trouvé dans un certain nombre de plantes. Plusieurs voies ont été proposées pour expliquer son origine, des voies synthétiques, soit à partir de l'acide pyruvique qui, grâce à la coenzyme A, s'unirait à l'acide acétique, soit à partir de l'acide propionique qui s'unirait à l'acide glyoxylique ([5]).

Bien que la présence de ces acides dans le vin puisse rendre ces hypothèses vraisemblables, il nous semble plus probable que l'acide citramalique tire son origine de l'acide citrique par simple décarboxylation. De telles décarboxylations ont lieu dans le vin : les plus importantes sont celles de l'acide glutamique qui donne naissance à l'acide γ-aminobutyrique, et surtout celle de l'acide malique qui donne naissance à l'acide lactique; cette dernière décarboxylation a reçu le nom de fermentation malolactique. Il existerait donc, dans le vin, à côté de la fermentation malolactique, une fermentation citramalique



Acide malique. Acide lactique. Acide citrique. Acide citramalique.

Cette fermentation aurait moins d'importance en œnologie que la fermentation malolactique par suite de la moindre abondance de l'acide citrique. Cet acide disparaîtrait donc du vin en fournissant, par décarboxylation, de l'acide citramalique qui pourrait fournir à son tour une molécule d'acide pyruvique et une d'acide acétique.

Quelques premiers essais ont été faits pour essayer d'élucider ce problème d'origine de l'acide citramalique, et nous avons ajouté à divers types de vins, soit de l'acide citrique, soit de l'acide pyruvique, soit de l'acide propionique. La quantité d'acide citramalique a augmenté, très légèrement d'ailleurs, après addition de 2 ‰ d'acide citrique à du vin de Gaillac en pleine fermentation malolactique. Les bactéries des deux fermentations seraient-elles les mêmes ? C'est possible, bien que ces deux fermentations ne se fassent pas en même temps : l'essentiel de la fermentation citramalique est contemporaine de la fermentation alcoolique, tandis que la fermentation malolactique peut se faire attendre un certain temps. Et cependant, même dans le moût à peine fermenté, dès qu'apparaît l'acide succinique, apparaissent quelques traces d'acide citramalique et d'acide lactique. La seconde décarboxylation, la fermentation malolactique, ne serait-elle que la recrudescence d'une première fermentation décarboxylante qui se serait produite pendant la fermentation alcoolique et à laquelle nous devrions un peu d'acide lactique et la plus grande partie de l'acide citramalique ? ou bien la petite quantité d'acide lactique, apparue avant la fermentation malo-lactique proprement dite, proviendrait-elle directement des glucides par l'intermédiaire de levures ou de bactéries ? (3). Il est difficile de se prononcer, surtout aussi longtemps que nous ne savons pas amorcer à volonté la fermentation malolactique.

Quoi qu'il en soit, lorsque le raisin cesse de vivre et de respirer, le cycle citrique cesse de fonctionner, laissant subsister trois acides, qui peuvent d'ailleurs se former, le succinique surtout, en dehors du cycle citrique, l'acide malique, l'acide citrique et l'acide succinique. Parmi les autres acides de ce cycle, l'acide fumarique est encore relativement abondant dans certains vins nouveaux, mais nous n'avons trouvé une légère trace d'acide aconitique que dans quelques moûts. Tandis que l'acide succinique est assez stable, l'acide malique et l'acide citrique se décarboxylent plus ou moins vite, diminuant d'autant l'acidité des vins.

(1) H. Busch, R. B. Hurlbert et Van R. Porter, *J. Biol. Chem.*, 196, 1952, p. 717.

(2) J. Carles, A. Schneider et A. M. Lacoste, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 40, 1, 1958, p. 221.

(3) L. Genevois et J. Ribereau-Gayon, *Le vin*, Hermann, Paris, 1947.

(4) J. Carles, M. Lamazou-Betbeder et R. Pech, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1254.

(5) R. M. Zacharius, J. K. Pollard et F. C. Steward, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 1961; N. Grobbelaar, J. K. Pollard et F. C. Steward, *Nature*, 175, 1955, p. 703.

(*Laboratoire de Physiologie végétale de l'Institut Catholique de Toulouse.*)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur les distinctions analytiques entre essence de lavande et essence de lavandin.* Note (*) de M. **Yves-René Naves**, présentée par M. René Fabre.

L'essence de lavande et l'essence de lavandin sont distinguées par leurs teneurs en cinéole et par leurs teneurs en camphre en utilisant, selon le cas, la spectrographie infrarouge, la dispersion du pouvoir rotatoire, la chromatographie de vapeurs.

Le lavandin (*Lavandula hybrida* Reverchon), produit du croisement de la lavande et de l'aspic, livre des essences que la race, l'habitat, le climat, les parasitismes et la maladie, l'époque et le mode de la distillation, etc., diversifient à l'extrême.

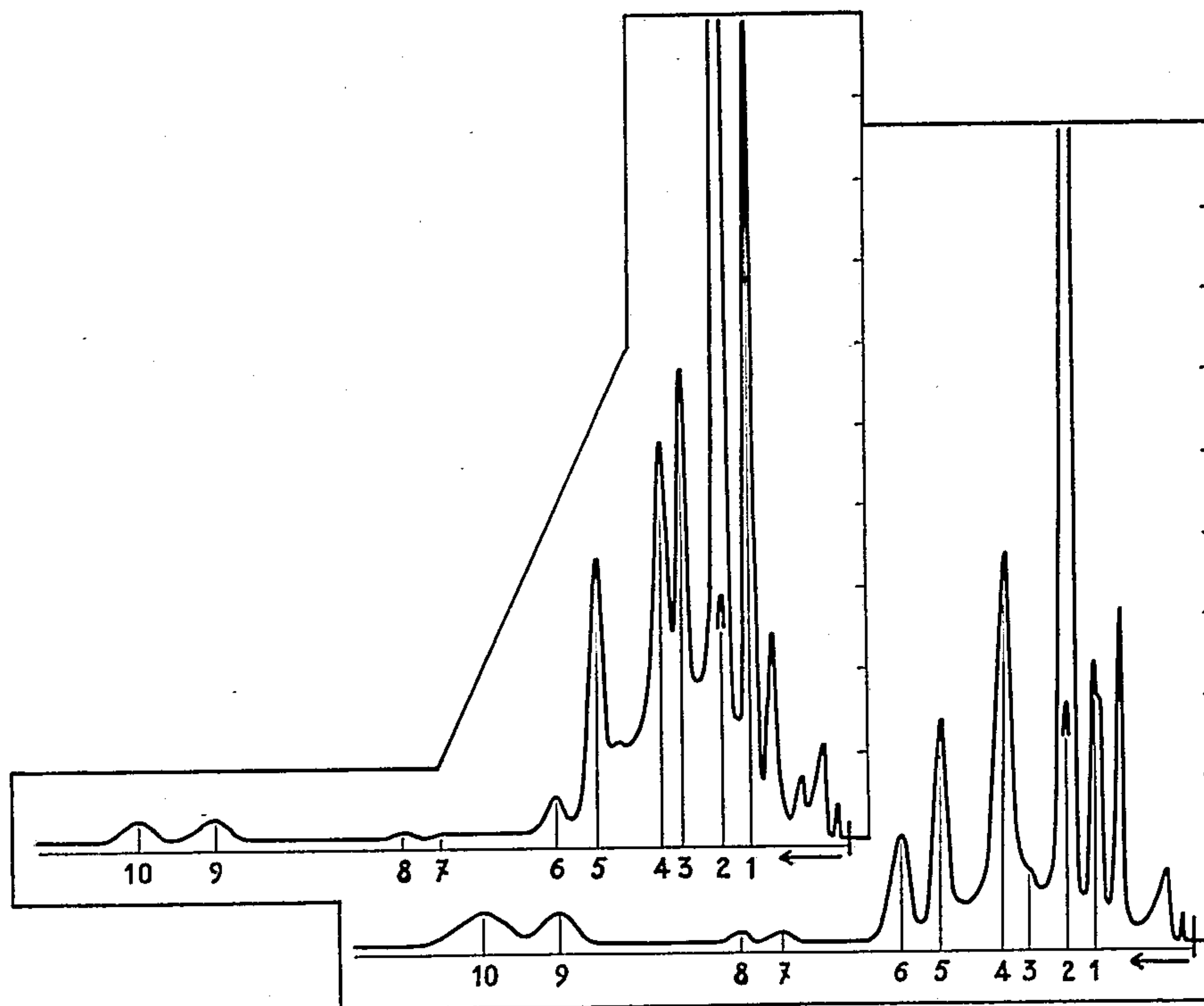
L'essence de lavande et l'essence de lavandin officinales sont parfaitement distinguées par l'ensemble de leurs caractères analytiques banaux; toutefois, si l'on fait abstraction de caractères organoleptiques d'ailleurs fortement subjectifs, on ne saurait omettre de considérer qu'il existe parmi les essences de lavandin non officinales de nombreux lots présentant les caractères de l'essence de lavande, susceptibles d'être confondus avec cette dernière. Une distinction certaine entre essence de lavande et essence de lavandin, soustraite à tout jugement olfactif contestable, est d'autant plus désirable que la production de ces essences, en particulier de celle de lavandin, se développe hors de France et introduit dans le commerce des produits improprement désignés, souvent mélangés, et hautement dommageables pour la réputation acquise à l'essence de lavande par le travail séculaire des habitants de nos Alpes et des Cévennes.

Tandis que l'essence de lavande ne renferme que des traces de cinéole et de (+)-camphre, l'essence de lavandin en contient des proportions plus ou moins fortes [(1) à (5)]. Cross, Gunn et Stevens ont montré récemment (6) que le cinéole peut être estimé par spectrographie infrarouge d'après l'absorption de 1085 cm^{-1} en servant à une différenciation nette. Sans sous-estimer l'intérêt de cette technique, nous lui préférons l'usage de l'absorption de 1054 cm^{-1}, mieux détachée des absorptions dépeignant à la fois essence de lavandin et essence de lavande, et plus intense.

Cependant, c'est la présence de (+)-camphre dans l'essence de lavandin qui nous permet les meilleures distinctions par le recours à d'autres techniques de l'analyse instrumentale moderne.

J'ai cru pouvoir utiliser avec un grand avantage les altérations que subit le pouvoir rotatoire du camphre lorsqu'on compare les deux essences dans divers solvants (1), (2), (7), (9). Cette méthode, dont l'application n'a pas été suffisamment étendue, est, certes, de moindre profit que l'étude de la dispersion rotatoire en fonction de la longueur d'onde (1), (4), (8), (9).

Avec B. Angla j'ai démontré que cette étude, limitée à l'usage de polarimètres dans le visible, distingue avec une grande netteté essence de lavande et essence de lavandin ([8]). Or, l'emploi de spectropolarimètres dans l'ultraviolet permet d'accroître la sensibilité dans la diagnose des coupages d'essences et d'accéder au domaine microanalytique; ainsi, l'emploi de l'appareil de Rudolph ([10]). En effet, le camphre se singularise, à l'égard des autres constituants de l'essence de lavandin et de ceux de l'essence de lavande, par la très forte dispersion (effet Cotton) qu'il développe aux environs de 290-300 mμ. En solvant apolaire (hexane, cyclohexane, iso-octane), l'écart entre pouvoirs rotatoires spécifiques pour des longueurs d'onde d'environ 275 et 320 mμ est de l'ordre de 4 500° ([11]) et l'on peut, dans le cas le moins avantagé, ainsi qu'il résulte de nos mesures, reconnaître des proportions de camphre supérieures à 0,3-0,4 %.



Toutefois, c'est à l'usage de la chromatographie de vapeurs que vont nos préférences. Nous avons utilisé le chromatographe type 26.201 de la « Consolidated Electrodynamics Corporation », que nous avons muni d'un tube d'absorbant de 180 cm de longueur et de 0,45 cm de diamètre rempli de la charge référencée C de la « Perkin-Elmer Corporation ». Le débit d'hydrogène, mesuré à la sortie à la pression atmosphérique, a été de 30 ml/mn. Le catharomètre a été alimenté à 9 V et se trouvait relié

à un enregistreur donnant le parcours d'échelle pour 3 mV en 0,5 s. L'injection a été de 1 à 2 μl, la température de 160° C, le temps d'analyse de moins de 35 mn. Les temps de rétention apparente de plusieurs des constituants de l'essence de lavande et de lavandin ont été évalués par l'addition à l'essence du constituant en cause, les conditions chromatographiques pouvant varier légèrement d'une opération à l'autre. Il semble que le pic attribué au camphre caractérise ce constituant seul.

Ces identifications sont les suivantes : 1, linalol; 2, acétate de linalyle; 3, camphre; 4, bornéol et α-terpinéol; 5, géraniol; 6, acétate de bornyle; 7, acétate de terpényle; 8, acétate de géranyle. Le passage de l'acétate de linalyle a été enregistré à l'échelle de 9 mV au lieu de 3 mV.

Le chromatogramme de droite est celui d'une essence de lavande de la région de Sisteron, celui de gauche décrit une essence de lavandin du type Abrial de la région de Riez (Basses-Alpes). La démonstration de la présence du camphre dans l'essence de lavandin est frappante. Pour toutes les essences de lavandin que nous avons examinées, le pic du camphre surmonte celui, voisin, du bornéol et de l'α-terpinéol, tandis que chez les essences de lavande il est au plus à peine marqué, sinon traduit par une faible inflexion au pied du pic voisin. Nous avons pu reconnaître l'addition de 0,25 % de camphre à une essence de lavande.

(*) Séance du 31 mars 1958.

(1) B. ANGLA et Y. R. NAVES, *Ann. Chim. Anal.*, [3], 23, 1941, p. 203.

(2) Y. R. NAVES, *Fette u. Seifen*, 49, 1942, p. 187.

(3) J. SFIRAS et E. VANDERSTREEK, *Parfümerie*, 1, 1943, p. 235.

(4) G. IGOLEN, *Thèse*, Aix-Marseille, 1944, p. 65.

(5) Y. R. NAVES, *Helv. Chim. Acta*, 28, 1945, p. 1220-1231.

(6) A. H. J. CROSS, A. H. GUNN et S. G. E. STEVENS, *J. Pharmacy and Pharmacology*, 9, 1957, p. 841.

(7) Y. R. NAVES, *Comptes rendus*, 213, 1941, p. 570.

(8) Y. R. NAVES et B. ANGLA, *Ann. Chim. Anal.*, [3], 27, 1945, p. 168.

(9) Y. R. NAVES, *Perfumery Record*, 37, 1946, p. 195; *Soap and San. Chemicals*, 22, 1946, p. 40.

(10) RUDOLPH, *J. Opt. Soc. Amer.*, 45, 1955, p. 50; *Cf.* BRANDT et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 5037.

(11) *Cf.* T. M. LOWRY et H. K. GORE, *Proc. Roy. Soc. London*, A 135, 1932, p. 13.

(*Laboratoires de Recherches et des Mesures physiques, à Vernier-Genève, Suisse.*)

PHYSIOLOGIE. — *Mécanisme de l'action des rayons X sur la trypsine. Modification de la constante de Michaelis.* Note (*) de M. **Bernard Magnan de Bornier** [1], présentée par M. Léon Binet.

L'irradiation de solution de trypsine par les rayons X provoque une diminution de l'affinité de l'enzyme pour le substrat; cette diminution se traduisant par une augmentation de la constante de Michaelis. Ce qui suggère l'hypothèse que l'inactivation résulte d'une altération des sites réactionnels actifs de la surface de l'enzyme.

On sait que, au cours d'une réaction enzymatique, l'enzyme E et le substrat S s'unissent l'un à l'autre par des liaisons définies qui se développent entre des groupes chimiques donnés du substrat et des sites réactionnels complémentaires situés à la surface de la protéine enzymatique. Par ailleurs, on sait aussi que les rayons X agissent indirectement sur la trypsine [2] par l'intermédiaire de radicaux libres $H^\bullet$ et $OH^\bullet$ susceptibles de réagir chimiquement avec l'enzyme.

Dès lors, se pose la question de savoir si ces radicaux libres n'exercent pas leurs actions sur les sites réactionnels de l'enzyme, en diminuant l'affinité de l'enzyme pour le substrat.

Le but de ce travail est précisément de montrer, que l'irradiation diminue l'affinité de l'enzyme pour le substrat, caractérisée par son inverse, la constante de Michaelis [2].

Nous indiquons ci-dessous les résultats que nous avons obtenus avec la trypsine.

I. *Résultats expérimentaux* : Nos déterminations portent sur des solutions de trypsine de concentration égale à 2.10^{-5} g/ml, avant et après irradiation par les rayons X(90 kV, 4 mA), la dose administrée étant égale à 20.000 rœntgens. L'activité protéolytique de la trypsine est mesurée pour différentes concentrations du substrat (sérumalbumine) par la vitesse initiale de l'hydrolyse [1].

Les résultats obtenus sont les suivants :

	Vitesse d'hybrolyse (en unités arbitraires)	
Concentration Substrats (g/l).	Enzyme non irradiée.	Enzyme irradiée.
2	0,050	0,042
3	0,067	0,056
4	0,077	0,065
5	0,088	0,078
7,5	0,105	0,093
10	0,115	0,100

D'où les courbes du graphique 1, représentant les variations de la vitesse d'hydrolyse (V) en fonction de la concentration du substrat (S). Cependant, il

est plus commode d'adopter la représentation de Line Weaver et Burck ([3]), c'est-à-dire, la fonction $1/V = f(1/S)$.

Concentration Substrat.	Enzyme non irradiée.	Enzyme irradiée.
0,5	20	24
0,3	14,9	17
0,25	13	15,4
0,20	11,3	13
0,13	9,5	11
0,10	8,7	10

D'où les droites du graphique 2.

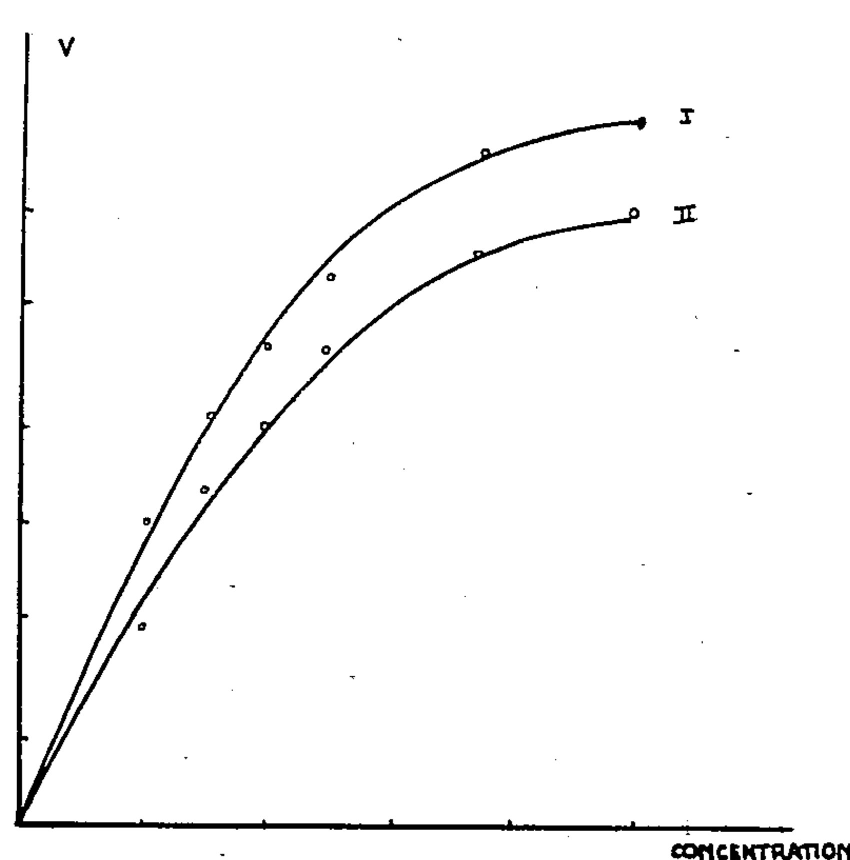


Fig. 1.

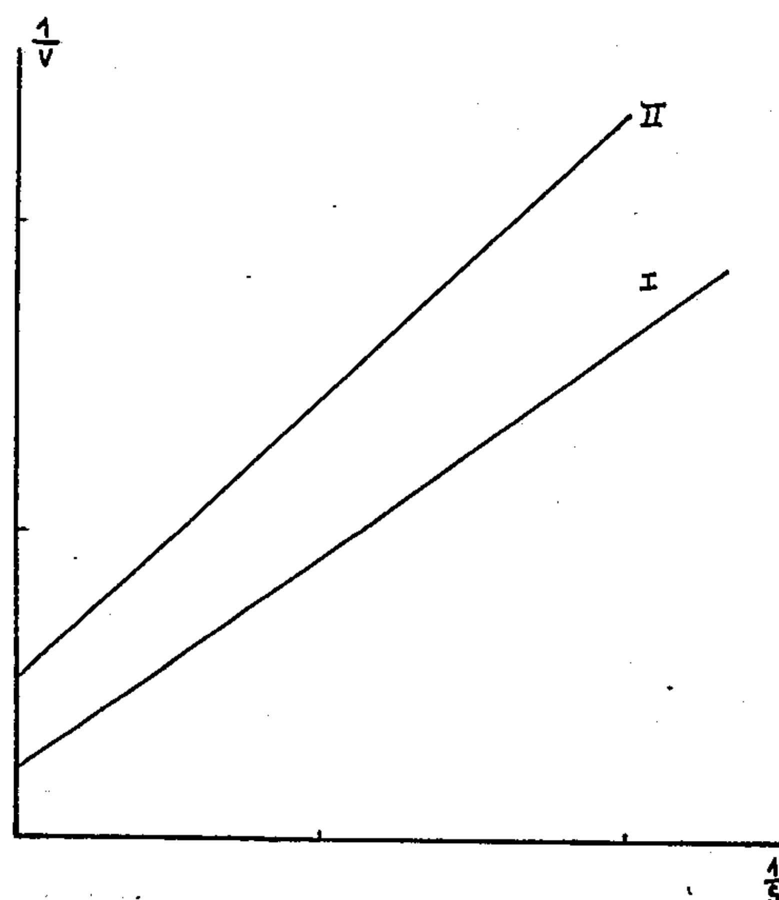


Fig. 2.

Graphique 1. — Variation de la vitesse d'hydrolyse trypsique de la sérum-albumine et fonction de la concentration du substrat.
Courbe I : Avant irradiation. Courbe II : Après irradiation.

Graphique 2. — Représentation selon Lineweaver et Burck.
Courbe I : Avant irradiation. Courbe II : Après irradiation.

II. *Discussion et interprétation.* — D'après ce que nous savons au sujet de l'inhibition des enzymes, il apparaît que l'inactivation par les rayons X s'apparente à une inhibition du type « non compétitif ». Dans ce cas, en effet, l'action de l'inhibiteur est indépendante de la concentration du substrat et l'on observe une augmentation de $1/V_m$ (V_m étant la vitesse maximum atteinte aux fortes concentrations du substrat) en même temps qu'une augmentation de la pente $p = K_m/V_m$ (K_m étant la constante de Michaelis) de la droite représentative (par rapport à ce qu'on a en l'absence de l'inhibiteur).

L'analyse des deux droites du graphique 2 va nous permettre de calculer la constante de Michaelis avant et après irradiation :

a. Avant irradiation. — La droite (I) du graphique 2 a pour équation

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_m} + \frac{K_m}{V_m}\left(\frac{1}{S}\right) = 6,1 + 28\left(\frac{1}{S}\right).$$

D'où

$$\frac{1}{V_m} = 6,1$$

et

$$\frac{K_m}{V_m} = 28 = K_m.6,1.$$

Donc

$$K_m = \frac{28}{6,1} = 4,5,$$

$$\boxed{K_m = 4,5.}$$

b. Après irradiation. — La droite (II), a pour équation

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V'_m} + \frac{K'_m}{V'_m}\left(\frac{1}{S}\right) = 6,6 + 34\left(\frac{1}{S}\right).$$

D'où

$$\frac{1}{V'_m} = 6,6$$

et

$$\frac{K'_m}{V'_m} = 34 = K'_m.6,6.$$

Donc

$$K'_m = \frac{34}{6,6} = 5,1,$$

$$\boxed{K'_m = 5,1.}$$

III. *Conclusion.* — Ce calcul met donc en évidence une augmentation notable de la constante de Michaelis après irradiation; en effet celle-ci passe de 4,5 pour la trypsine non irradiée à 5,1 pour la trypsine irradiée : cette variation correspond à une augmentation de 12 %. Il apparaît donc ainsi que l'inactivation de la trypsine par les rayons X ne consiste pas en une mise hors circuit de l'enzyme irradié, c'est-à-dire à une diminution pure et simple de la concentration de l'enzyme actif, puisqu'un tel mécanisme n'altérerait en aucune façon l'affinité de l'enzyme pour le substrat.

Par contre, nous trouvons dans cette augmentation de la constante de Michaelis un argument en faveur d'une atteinte spécifique par les radicaux libres des sites réactionnels de l'enzyme qui interviennent dans la formation du complexe enzyme-substrat.

(*) Séance du 31 mars 1958.

(*) Avec la collaboration technique de Alzas Roger.

(1) B. MAGNAN DE BORNIER, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1081.

(2) V. HENRY, *Lois générales d'actions des distases*. Thèse Sorbonne, 1903.

(3) H. LINEWEAVER et D. BURCK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 658.

(*Laboratoire de Physique Biologique et Centre Anti-Cancéreux, Faculté de Médecine de Montpellier*).

PSYCHOPHYSIOLOGIE. — *Essai de modification des réactions instinctives des Abeilles au cours de l'élevage royal.* Note (*) de M. **MAURICE VUILLAUME**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

J'ai donné, dans des travaux précédents (1), des exemples de la facilité d'adaptation des réactions instinctives des Abeilles au cours de l'élevage royal. Rappelons que des cupules de verre, de matière plastique ou de paraffine sont parfaitement acceptées par les nourrices, qui se contentent d'y ajouter un « chapeau » de cire pour les amener aux dimensions convenables. D'autre part, d'autres exemples de cette facilité d'adaptation ont été fournis par Chauvin (travail non publié) qui a montré que tous les rayons d'une ruche peuvent être disposés *horizontalement* et non plus verticalement, sans qu'on puisse déceler, même au bout de plusieurs mois, le moindre trouble dans l'élevage, dans le dépôt des provisions ou dans le comportement général de la colonie.

On sait d'ailleurs que les Bourdons et plusieurs Apiaires solitaires élèvent leurs larves en commun, dans une poche de cire où elles reposent à même sur le pain d'abeille. J'ai essayé de voir, si au cours de l'élevage royal, il ne serait pas possible d'amener les Abeilles à modifier leur instinct et à *élever leurs larves groupées* dans une très grande cupule de cire. Signalons que l'expérience est facile à réaliser *dans une étuve à* 34°, en l'absence des nourrices : les larves, mises dans des conditions particulières, définies notamment par von Rhein (2), sur un amas de gelée royale se développent parfaitement côte à côte.

Mais à *l'intérieur de la ruche*, comme j'ai pu m'en rendre compte, les nourrices de la ruche orpheline refusent totalement d'élever les larves isolées ou groupées dans les grandes cupules, et les expulsent aussitôt; après quoi, la cire est étirée en cellules d'ouvrières. Il en est de même si les larves sont séparées dans la grande cupule par des cloisons de cire; et de même encore si l'on donne à la cire la forme d'une « barquette » très allongée et non plus circulaire, que les larves y soient groupées ou séparées par des cloisons. Par contre, le groupement des larves dans les cupules de petite taille (0,8 cm de diamètre au lieu de 2 cm pour les grandes) dont je me sers habituellement pour mes expériences rencontre un certain

succès, car l'élevage se poursuit pendant un certain temps et donne même lieu parfois à *une cellule royale operculée à double tête* : mais cette dernière ne renferme alors qu'une seule larve en voie de nymphose qui occupe une grande partie de la cellule; l'autre partie, qui se termine dans la seconde tête de la cellule, est vide : soit que les Abeilles en aient expulsé l'une des larves, soit que, comme il m'a semblé, elle ait été dévorée par l'autre. Ajoutons que pendant le laps de temps où les deux larves vivent côte à côte, les Abeilles dégorgent une quantité double de gelée dans la cellule.

D'autre part, les cupules tubulaires dont je me sers habituellement sont acceptées et élevées d'une manière satisfaisante *même placées côte à côte*; on peut remarquer pourtant que dans ce dernier cas, *jamais leurs bords ne se confondent.* Dans les grappes de cellules qu'on rencontre souvent dans les ruches, seules les bases sont fusionnées, c'est-à-dire qu'on ne peut les distinguer de l'extérieur. Mais les extrémités, qui représentent un tiers ou les deux tiers de la longueur, sont toujours bien distinctes. Rappelons aussi les conclusions d'un travail précédent [1] où je montrais que les cellules à fond cubique étaient fort mal acceptées; les cupules rondes trop grandes ou trop petites l'étaient fort mal aussi.

Nous parvenons alors à mieux comprendre pour quelles raisons l'élevage des larves royales s'effectue en cellules séparées chez les Apis, à la différence d'autres Mellifères. C'est d'abord, évidemment, parce que l'instinct des ouvrières les pousse à construire des cellules séparées dont une seule à la fois sera étirée pour l'élevage royal. Mais, de plus, un ensemble de facteurs de comportement s'oppose à l'élevage en groupe :

1° Dans le cas des grandes cupules non cloisonnées, le rayon du fond est trop grand;

2° Dans le cas des grandes cupules cloisonnées, le rayon du fond reste mal approprié; mais en plus, les cloisons sont forcément mitoyennes sur toute leur longueur entre deux larves, disposition que les Abeilles n'acceptent que dans le cas des larves d'ouvrières, mais non pas dans celui des larves de reine.

3° Dans les cupules du modèle ordinaire, acceptables pour les nourrices, deux larves à la fois ne s'élèvent que pendant un certain temps, pour des raisons qui paraissent dues, au moins en partie, au comportement des larves elles-mêmes.

On pourrait objecter qu'on ne voit pas pour quelles raisons, dans les cupules cloisonnées, les Abeilles n'apportent pas les modifications nécessaires, puisqu'elles donnent par ailleurs de si bonnes preuves de leurs possibilités de remaniement de la cire [3]. Remarquons alors que dans tous les cas où des cellules d'ouvrières sont transformées en cellules de mâles et *vice versa*, et dans ceux où un fond est remis à des cellules où on l'avait détruit [4] *ni œufs ni larves ne se trouvent dans les cellules à remanier.*

En ce qui concerne les cellules royales, les remaniements de la base ne s'effectuent qu'en l'absence de larves. Et dans les cas d'orphelinage brusque, lorsque les ouvrières transforment en cellule royale une cellule d'ouvrière, où se trouve déjà une larve, *sa base n'est jamais remaniée.*

La présence de jeune couvain paraît donc incompatible avec le remaniement de la zone de la cellule sur laquelle il repose; le remaniement l'emporte sur l'élevage et déclenche l'expulsion des larves, s'il s'en trouve dans les cellules à modifier.

(*) Séance du 31 mars 1958.

(1) M. Vuillaume, *Ins. Soc.*, 4, n° 2, 1957.

(2) W. von Rhein, *Z. Bienenforsch.*, 1, 1951, p. 63-56.

(3) R. Darchen, C. Vizier et M. Vuillaume, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 391.

(4) R. Darchen (sous presse).

HÉMATOLOGIE. — *Démonstration de l'antigène* Rh(D) *sur les leucocytes et les plaquettes humaines*. Note (*) de M. **Jean Dausset**, présentée par M. Léon Binet.

L'antigène D du système de groupe sanguin Rhesus a été mis en évidence sur les leucocytes et les plaquettes humaines à l'aide des techniques de consommation de l'antigène D et de l'antiglobuline. La sensibilisation par des globulines, des plaquettes de trois enfants atteints de maladie hémolytique du nouveau-né due à l'antigène D a été vérifiée.

Sur le plan théorique, il paraît logique que les plaquettes et les leucocytes soient porteurs des mêmes antigènes que les érythrocytes puisque les trois lignées cellulaires du sang dérivent d'une même cellule souche. De fait, les antigènes A et B du système ABO ont bien été retrouvés sur les plaquettes et sur les leucocytes. Des résultats contradictoires ont été publiés en ce qui concerne l'antigène D du système Rh [(1) à (6)]. La présence de l'antigène D à la surface des plaquettes a été déjà affirmée par Ruggieri (4) et par Moulinier et Servantie (5). Seule une expérience non publiée de Schmidt (6) était en faveur de la présence de l'antigène D sur les leucocytes.

Nous avons utilisé deux techniques : 1° la consommation de l'antigène D mis au contact d'une grande quantité de leucocytes et/ou de plaquettes; 2° la consommation de l'antiglobuline [technique modifiée d'après Moulinier (9) et Steffen (11)] mise au contact de leucocytes et/ou de plaquettes préalablement sensibilisées *in vitro* ou *in vivo* par un antigène D.

Ont été éprouvés en ce qui concerne les *leucocytes* : 6 sangs de leucémie myéloïde chronique (4 Rh^+ et 2 Rh^-); en ce qui concerne les *plaquettes* : 10 sangs normaux (5 Rh e+t 5 Rh^-); en ce qui concerne le *mélange* leuco-

cytes-plaquettes : 12 sangs normaux (6 Rh^+ et 6 Rh^-). Chaque fois que du sang Rh^- normal ou leucémique a été utilisé aucune consommation n'a été enregistrée. Par contre, chaque fois que du sang Rh^+ a été utilisé, les deux tests ont été positifs (tableau I). Il est apparu qu'une même consommation de l'antiglobuline était obtenue avec environ 100 millions d'hématies, 200 millions de leucocytes et 600 millions de plaquettes.

Les plaquettes de trois enfants atteints de maladie hémolytique du nouveau-né due à l'antigène D étaient capables de consommer l'antiglobuline montrant par là qu'elles étaient recouvertes d'une globuline anormale.

Ces faits sont en faveur de la présence de l'antigène D sur les leucocytes et les plaquettes humaines. Si la surface moyenne d'un érythrocyte est bien définie, il n'en est pas de même pour les plaquettes et les leucocytes. Compte tenu des pseudopodes, il apparaît que la surface de ces derniers éléments est, proportionnellement à leur volume, beaucoup plus étendue que celle des hématies. L'antigène D sur les leucocytes et les plaquettes n'a donc pas, à surface égale, la force antigénique de l'antigène D des hématies.

	Sang Rh positif. — Consommation (*)		Sang Rh négatif. — Consommation (*)	
	de l'antigène D.	de l'antiglobuline.	de l'antigène D.	de l'antiglobuline.
Sur leucocytes de leucémie myéloïde chronique......................	2	3	0	0
Sur plaquettes normales...........	2 1/2	3	0	0
Sur mélange de plaquettes et de leucocytes normaux...............	2	3 1/2	0	0

(*) Moyenne du nombre de dilutions géométriques dont le titre de l'anticorps a été abaissé après contact avec les plaquettes et/ou les leucocytes.

La présence de l'antigène D sur les leucocytes et les plaquettes reste sans conséquence pour les transfusions puisqu'on n'injecte plus que du sang compatible dans le système Rh. Par contre, on peut se demander si la thrombopénie et le syndrome hémorragique parfois observés chez le nouveau-né atteint de maladie hémolytique due à l'antigène D ne sont pas des manifestations immunologiques. Pour expliquer la rareté de la thrombopénie (et de la leucopénie), on peut penser que ces éléments résistent mieux à une charge égale d'anticorps, rapportés à une même surface, que ne le font les hématies.

Il est probable que d'autres antigènes de groupe sanguin sont également présents sur les leucocytes et les plaquettes et que l'antigène D se trouve aussi dans les tissus, ce dont il faudra tenir compte à l'avenir pour les greffes tissulaires.

Le Docteur David a bien voulu nous procurer le sang des enfants atteints de maladie hémolytique du nouveau-né.

(*) Séance du 31 mars 1958.

(1) M. MEYER, B. WUILLERET et A. HÄSSIG, *Z. Immunit. und exper. Therap.*, 112, 1955, p. 369.
(2) J. GUREVITCH et D. NELKEN, *Vox Sanguinis*, 2, 1957, p. 342.
(3) J. DARRIGOL, *Thèse*, Delmas, Bordeaux, 1954, 72 pages.
(4) P. RUGGIERI, *Bolletino Instituto Seroterapico Milanse*, 35, 1956, p. 196.
(5) J. MOULINIER et X. SERVENTIE, Communication personnelle.
(6) M. SCHMIDT, cité par BALLOWITZ, Disc. in. Berlin.
(7) J. DAUSSET, A. NENNA, H. BRECY, *Blood*, 9, 1954, p. 696.
(8) P. HUBINONT, IIe *Congrès Transfusion Sanguine*, Bordeaux, 1956.
(9) J. MOULINIER, *Rev. Franç. Ét. clin. et biol.*, 2, 1956, p. 355.
(10) C. STEFFEN, *Wiener Z. Inn. Med.*, 36, 1953, p. 246.
(11) C. STEFFEN et H. SCHINDLER, *München Med. Wchschr.*, 15, 1955, p. 469.

ENDOCRINOLOGIE. — *Augmentation des 17-hydroxy-corticostéroïdes plasmatiques chez les Souris traitées par la thyroxine.* Note (*) de Mme **JEANNE RAYNAUD**, présentée par M. Robert Courrier.

La thyroxine stimule la sécrétion des corticoïdes par la surrénale,

Dans un travail précédent (1), nous avons montré que la thyroxine injectée à la Souris provoque une hypertrophie de la capsule surrénale. Cette hypertrophie intéresse principalement la région corticale où des modifications histologiques accentuées ont été mises en évidence. De plus, en prenant comme test biologique le segment tubuleux de la glande sous-maxillaire, qui se développe chez les femelles ou les castrats sous l'action conjuguée de la thyroxine et de la cortisone, nous avons été amenés à conclure que sous l'action de la thyroxine, la sécrétion par le cortex surrénal d'hormones corticoïdes du type cortisone, était augmentée.

Pour essayer d'obtenir une confirmation de cette déduction, nous avons dosé comparativement les corticoïdes dans le plasma de souris normales et de souris traitées par la thyroxine. C'est le résultat de ces dosages que nous rapportons ici.

Technique. — Les dosages ont été effectués sur deux lots de souris : un premier lot de 42 souris femelles normales de la lignée Swiss albinos âgées de 2 à 3 mois, n'ayant subi aucun traitement et servant de témoins. Un deuxième lot de 42 souris femelles, de la même lignée et de même âge que les précédentes, ayant reçu 40 μg de thyroxine par jour pendant huit jours, et ayant été sacrifiées à la fin de ce traitement. Le sang est prélevé, pour les 42 souris de chaque groupe, par section de la carotide,

recueilli sur du citrate de sodium et centrifugé. Les dosages ont été effectués par Mme Seeman suivant les méthodes de Nelson, Samuels et Eik-Ness (2), (3) Ils ont donné les résultats suivants :

	Corticoïdes libres pour 100 ml de plasma (µg).	Corticoïdes conjugués pour 100 ml de plasma (µg).
Souris témoins	13,3	33,3
Souris traitées par la thyroxine	62,8	42,8

Ces dosages montrent la forte augmentation du taux des corticoïdes libres dans le sang des souris traitées par la thyroxine, et viennent donc confirmer nos conclusions précédentes.

Déjà de nombreuses observations cliniques témoignaient en faveur de l'existence de relation entre la surrénale et la thyroïde; (4) mais elles ne permettaient pas de préciser la nature exacte de ces relations. Récemment, Tronchetti, Mucio et Romanelli (5), constatant l'augmentation de l'activité aldostéronique chez des malades traités par l'hormone thyréotrope envisageaient la possibilité d'une action stimulante de la thyroïde sur le fonctionnement du cortex surrénalien.

Les résultats de nos observations biologiques antérieures (1) et de nos dosages, apportent la preuve expérimentale du fait que sous l'effet de la thyroxine, la sécrétion par le cortex surrénalien de composés du type cortisone, hydrocortisone et hydrocortexone, est augmentée.

(*) Séance du 31 mars 1958.

(1) J. Raynaud, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 3169.

(2) D. H. Nelson et L. T. Samuels, *J. Clin. Endo. and Meta.*, 12, 1952, p. 519.

(3) Eik. Ness, D. H. Nelson et L. T. Samuels, *Clin. Endo. and Meta.*, 13, p. 2180.

(4) J. V. Guillon, *Thèse de Doctorat de Médecine*, Paris, 1954.

(5) F. Tronchetti, G. Mucio et R. Romanelli, *Endocrinologie*, 18, 1957, p. 658.

ENDOCRINOLOGIE. — *Hyperfonctionnement compensateur de l'isthme thyroïdien après lobectomie double*. Note (*) de Mlle **Régine Cukier**, Mme **Euphrosyne Triantaphyllidis** et M. **Maurice Tubiana**, présentée par M. Robert Courrier.

Les particularités anatomiques du tissu thyroïdien, qui est composé de trois parties indépendantes — les deux lobes et l'isthme — permettent d'effectuer une thyroïdectomie subtotale dans des conditions expérimentales parfaitement reproductibles; aussi bien au point de vue pondéral que sous le rapport du contenu en iode stable et de la fixation de l'iode radioactif, l'isthme représente la dixième partie du parenchyme total (en moyenne, sur 50 Rats, 9 %; valeurs extrêmes : 6 et 11 %). Dans le but d'étudier la régénération fonctionnelle de la glande, nous avons enlevé les deux

lobes thyroïdiens sur l'animal très jeune, et nous avons étudié l'état de l'isthme 40 jours après l'opération.

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES. — Les animaux utilisés sont des rats Wistar mâles, âgés de quatre semaines, dont le poids variait de 50 à 60 g. Dix animaux subissent une lobectomie double, 12 sont gardés comme témoins. Après l'opération, les deux séries d'animaux sont soumises à un régime extrêmement pauvre en iode, 20 μg par kilogramme d'alimentation. Quarante jours après l'opération, les deux séries d'animaux reçoivent une dose traceuse d'iode 131 (0,25 μC). La radioactivité thyroïdienne est mesurée à l'aide d'un compteur à scintillation sur l'animal vivant, depuis la 3e heure suivant l'injection jusqu'au 8e ou 10e jour.

Des courbes individuelles, résumant le fonctionnement thyroïdien, ont pu être tracées ainsi.

	Poids de l'animal (g).	Poids de la thyroïde (isthme) (mg).	Pourcentage de la fixation à la (3e heure).	Pourcentage de la fixation au maximum par extrapolation.	Période de décroissance.
Opérés :					
Rat n° 1	100	8	22	24	1 jour
2	105	–	34	36	1 »
3	82	8	32	33	1 »
4	80	–	37	42	0,6 jour
5	87	–	41	48	0,6 »
6	87	–	34	35	0,6 »
8	–	–	24	30	–
4′	105	6	30 (5e h)	35	1 jour
5′	70	6	46 (5e h)	55	0,8 jour
		Lobes (mg).			
Témoins :					
Rat n° 1	98	–	65	65	Env. 3 jours
2	72	16	43	43	» 5 »
3 (malade)	50	–	45	45	» 9 »
4	68	–	73	73	» 2,5 »
5	93	40	60	60	» 1 »
6	90	27	49	55	» 1 »
7	76	–	52	55	» 3 »
9	115	31	66	66	» 2,5 »
10	72	–	49	49	–
1′	95	–	100 (4 h)	–	Env. 3 jours
2′	105	30	61 (4 h)	–	» 3 »
3′	100	22	92 (4 h)	–	–

RÉSULTATS. — *Croissance des animaux.* — Les animaux opérés ont atteint le même poids que les animaux témoins (87 g en moyenne); première constatation indiquant un fonctionnement thyroïdien satisfaisant.

Fixation de l'iode radioactif. — Le pourcentage de la fixation de la 3e heure est de 56 % en moyenne (valeurs extrêmes : 43 et 73 %) pour les témoins, de 32 % en moyenne (valeurs extrêmes : 24 et 48 %) pour les opérés. (Le maximum de fixation paraît avoir été atteint à un temps antérieur à la 3e heure.)

La décroissance de la radioactivité thyroïdienne est plus rapide chez les opérés que chez les témoins : la période biologique passe de 0,8 jour en moyenne (valeurs extrêmes : 0,6 jour et 1 jour) à 3 jours en moyenne (valeurs extrêmes : 1 et 9 jours) chez les témoins. Le tableau I résume les résultats de l'expérience.

Ainsi, chez l'animal très jeune, il suffit de laisser la dixième partie de la glande pour que celle-ci assure une sécrétion de même ordre que celle de l'animal témoin. La croissance identique de deux groupes d'animaux indique que l'hyperfonctionnement compensateur de l'isthme survient très rapidement après l'opération.

(*) Séance du 31 mars 1958.

(Laboratoire des Isotopes de l'Institut Gustave Roussy (Villejuif), et laboratoire des Rayons X, rue Lord Byron à Paris).

ZOOLOGIE. — *Étude du dimorphisme tentaculaire chez l'Actinie* Diadumene cincta *Steph.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Dufaure**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Ces Actinies présentent un dimorphisme tentaculaire connu depuis longtemps et qui se manifeste de façon très apparente, par l'existence chez certains individus, à côté des tentacules « typiques », d'un ou plusieurs tentacules « atypiques ». Nous montrons que les tentacules atypiques résultent de la transformation progressive secondaire et réversible des typiques.

Les deux types de tentacules sont très différents par leur aspect (*fig.* 1). Anatomiquement les tentacules atypiques se distinguent des typiques par des différences de degré plutôt que de nature; elles portent sur l'épaisseur plus grande de l'ectoderme, moins grande de la mésoglée, et avec une certaine réserve, de l'endoderme, pour le tentacule atypique. Cette différence se manifeste le long d'un gradient croissant de la racine vers l'extrémité du tentacule.

Au cnidome du tentacule typique (basitriches, mastigophores microbasiques, spirocystes) se superposent deux types de nématocystes (atriches et holotriches) qui pour cette espèce sont strictement localisés dans le tentacule atypique. Dans l'extrémité du tentacule, atriches et holotriches

sont les seuls éléments du cnidome et leur densité est remarquablement élevée.

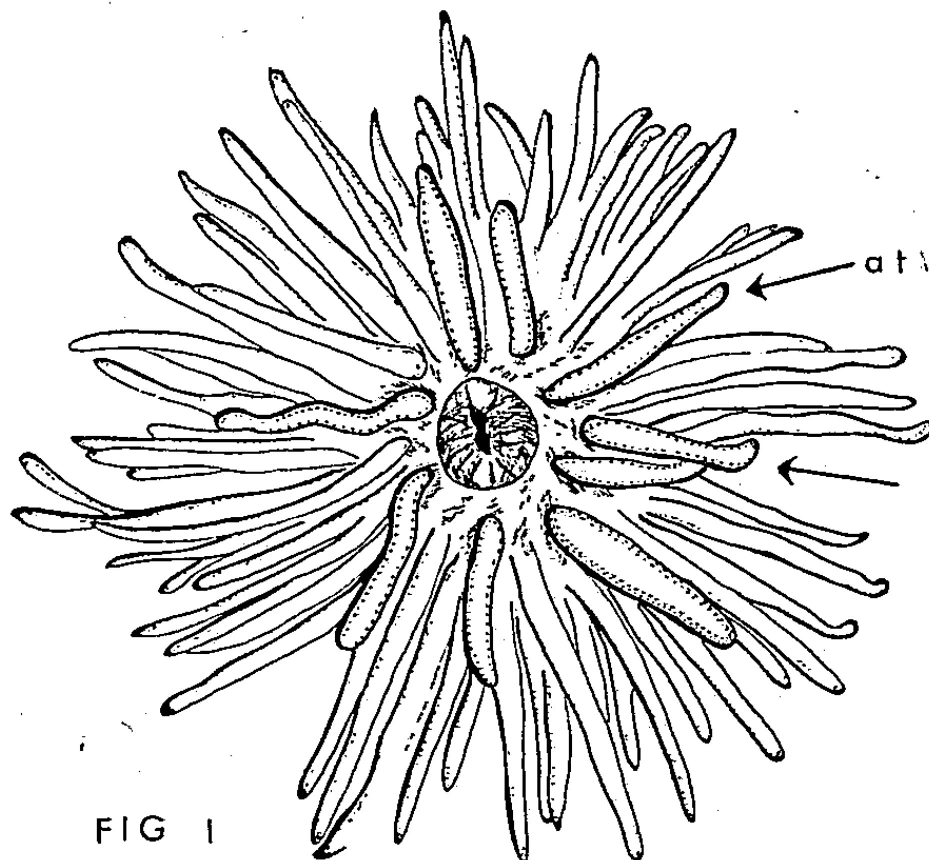


Fig. 1. — Schéma de la couronne tentaculaire d'un individu pourvu de neuf tentacules atypiques (d'après une photographie) (× 2,5). Trois de ces tentacules sont indiqués par une flèche.

Le nombre de ces tentacules varie de 0 à 12; la fréquence des individus qui en portent est inversement proportionnelle au nombre de ces tentacules.

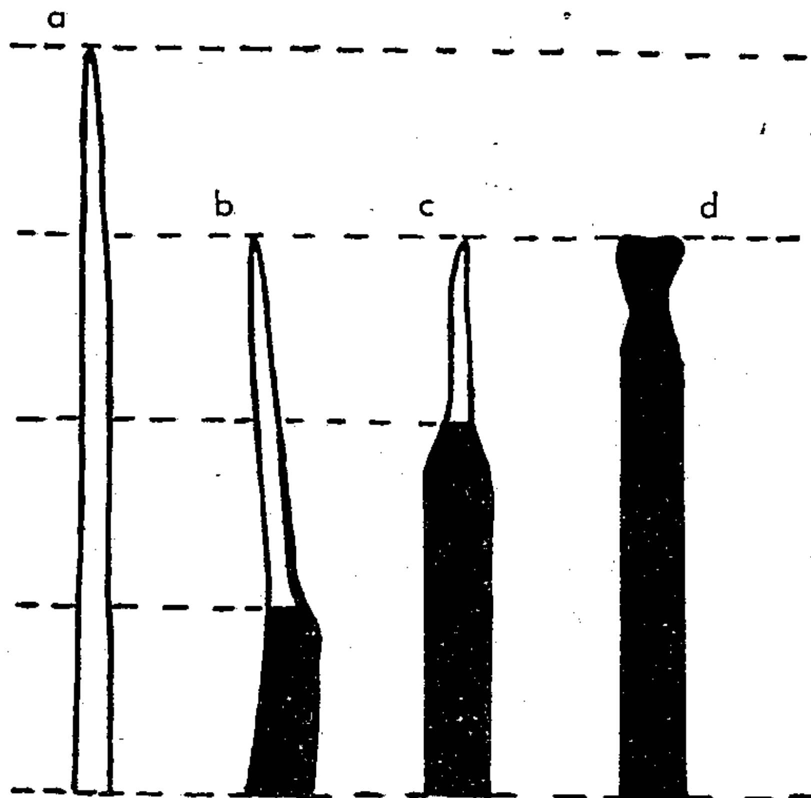


Fig. 2. — Étapes successives de la transformation d'un tentacule typique en atypique : *a*. tentacule typique; *b*. début de la différenciation (0 h); *c*. différenciation (24 h); *d*. tentacule atypique (5 jours).

Ils correspondent toujours à des tentacules du premier ou du deuxième cycle, ou des deux. Leur disposition ne semble obéir à aucune loi précise.

Les récoltes effectuées dans différentes stations, à diverses époques de l'année, ont montré que la proportion d'individus pourvus de tentacules atypiques varie de 0 à 14 %. Il semble qu'elle soit plus élevée pour des faciès saumâtres. Il est certain que cette proportion subit une variation saisonnière : pour un gisement situé dans le Bassin d'Arcachon (côte de l'Atlantique), en janvier-février les proportions sont faibles : 1 %, en mars-avril le nombre des animaux atypiques s'accroît notablement : 14 % et décroît ensuite jusqu'à l'automne.

Le tentacule typique se transforme (*fig.* 2) tout d'abord en se raccourcissant; le 1/3 inférieur est plus épais et plus coloré, alors que le reste du tentacule demeure mince, de couleur claire, et que l'extrémité est effilée.

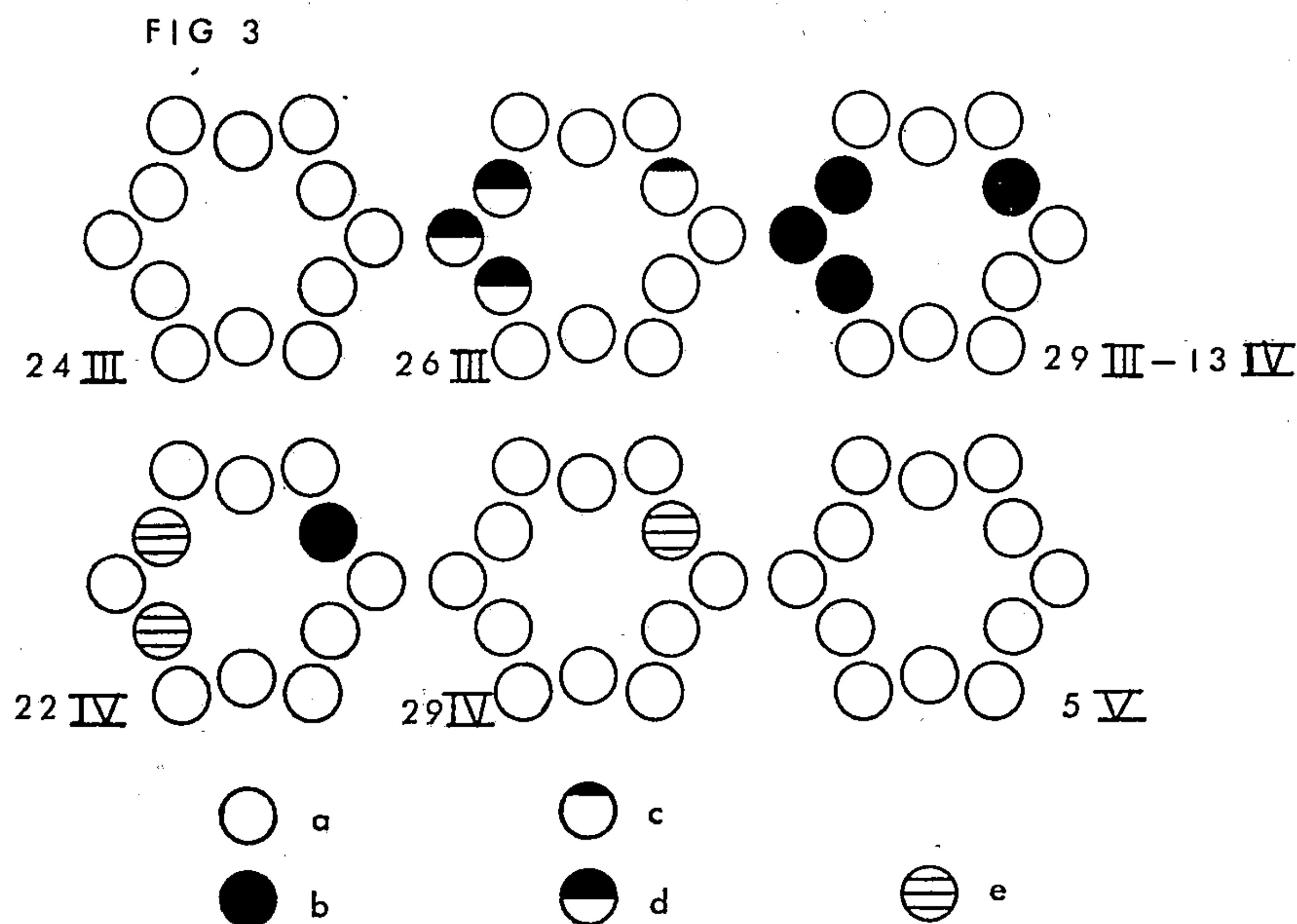


Fig. 3. — Évolution des deux premiers cycles de la couronne tentaculaire d'un individu suivie de mars à juin : *a*. tentacule typique; *b*. tentacule atypique; *c*. et *d*, étapes successives de la différenciation; *e*. dédifférenciation.

Après 24 h, cette différenciation a gagné les 2/3 du tentacule, seule l'extrémité reste effilée. A partir de ce moment, l'évolution est plus lente; 5 jours après le début du phénomène le tentacule atypique est formé. Par contre, la genèse des nématocystes caractéristiques de ce tentacule débute à l'extrémité du tentacule et gagne la racine en un temps variable. Cette transformation peut porter sur plusieurs tentacules, simultanément ou à plusieurs jours d'intervalle. Cet état persiste pendant quelques semaines, puis commence une dédifférenciation, qui dure de 10 à 15 jours, et au cours de laquelle le tentacule redevient typique par allongement et amincissement. Les atriches et les holotriches sont éliminés. Il semble que la

fragmentation régulière de l'extrémité contribue dans une large mesure à leur disparition. L'évolution complète se fait en deux mois (*fig.* 3).

Les facteurs de cette morphogenèse ne sont pas encore connus avec précision : interviennent probablement à la fois des facteurs mésologiques et des facteurs internes.

Le tentacule atypique n'a aucun rôle dans la capture des proies, contrairement à ce que pense Carlgren, il ne participe même en aucune façon à la prise de la nourriture qui est assurée par les tentacules typiques.

(*) Séance du 31 mars 1958.

(1) O. CARLGREN, *Zool. Anz.*, 81, 1929, p. 109-113.

(2) T. A. STEPHENSON, *J. of the Mar. Biol. Ass. of the Unit. Kingdom*, 13, 1925, p. 880-890.

(3) R. WEILL, *Trav. Station zool. de Wimereux*, 10, 1934, p. 1-701.

ENTOMOLOGIE. — *Régulation du cycle chez* Microgaster globatus *Nees* (*Hyménoptère Braconidæ*). Note (*) de M. **VINCENT LABEYRIE**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Divers types de synchronisation des cycles du parasite et de l'hôte ont été observés chez les Hyménoptères; le plus fréquent résulte des exigences de ponte des parasites dont les œufs sont déposés dans des hôtes d'un âge déterminé. Nous avons voulu rechercher le processus de régulation existant chez *Microgaster globatus* Nees, parasite interne des chenilles de la Teigne du Poireau (*Acrolepia assectella* Zeller) (1), dont le nombre annuel de générations est égal à celui de l'hôte.

Malgré le grand échelonnement observé dans l'âge des hôtes où des œufs ont été pondus (2), les larves de *M. globatus* quittent toujours les chenilles d'*A. assectella* lorsque celles-ci, au 5e stade, ont ébauché leurs cocons. Les larves du parasite sont toutes, elles aussi, au 5e et dernier stade.

Puisque la ponte de *M. globatus* peut s'effectuer indifféremment dans les chenilles du 1er au 4e stade, il y a donc, durant l'incubation ou la vie larvaire, un processus permettant la synchronisation de l'apparition du 5e stade larvaire du parasite avec la fin de la vie larvaire de l'hôte.

334 hôtes d'âges différents mis en présence, pendant 24 h, de femelles isolées de *M. globatus*, ont été disséqués après des délais déterminés. Les stades atteints par les parasites ont pu être comparés grâce aux caractères morphologiques des larves.

Les résultats, groupés dans le tableau suivant, montrent que la durée du 2e stade de la vie parasitaire de *M. globatus*, évoluant dans des hôtes

d'âges différents placés dans des conditions thermiques et hygrométriques identiques, présente de grandes variations.

Stade.	Durée minimum.	Durée maximum.	Amplitude de la variation.
Incubation	24 h	48 h	24 h
1er stade larvaire	24 h	48 h	24 h
2e » »	4 jours	17 jours	13 jours
3e » »	48 h	48 h	quelques heures
4e » »	24 h	48 h	24 h
5e » »	4 jours	5 jours	24 h

L'examen morphologique des larves du 2e stade, permet de distinguer les parasites du début et de la fin de ce stade, grâce au flétrissement progressif de l'appendice caudal et à l'accroissement considérable de la vésicule anale. Il est donc possible de rechercher les relations éventuelles entre l'évolution de ce stade des larves du parasite et l'état du développement de l'hôte. Le tableau ci-dessous montre le résultat de l'examen de 68 chenilles contenant des larves de *M. globatus* du 2e stade.

Stade larvaire de l'hôte.	Répartition des larves du parasite. Début du 2e stade.	Fin du 2e stade.
1er et 2e stade	0	0
3e stade	37,5 %	0
4e »	25,0	51,9 %
5e »	37,5	48,2

Nous voyons ainsi que les hôtes doivent avoir atteint leur 4e stade, pour que les larves du parasite puissent parvenir à la fin du 2e stade.

Il est à noter que les larves de *M. globatus*, jusqu'alors éparses dans tout le corps de l'hôte, effectuent au cours du 2e stade, dès la reprise de leur évolution, une migration vers les ébauches sexuelles déjà bien visibles chez les chenilles d'*A. assectella* du 4e stade. Ce déplacement est suivi immédiatement par la consommation des gonades de l'hôte. A partir de ce moment, le développement du parasite devient considérable. La taille de la larve de la fin du 2e stade n'était que de 0,95 mm sur 0,25 mm alors que l'œuf mesurait 0,7 mm sur 0,1 mm au moment de la ponte; à la fin du 3e stade, soit 48 h après, la larve mesure déjà 3,8 mm sur 0,8 mm.

Il est vraisemblable que la reprise du développement et la migration orientée des larves de *M. globatus* sont provoquées par l'apparition des ébauches sexuelles de l'hôte.

Cette induction du développement larvaire de *M. globatus* par l'état des ébauches sexuelles est à rapprocher de l'observation rapportée par Flanders (4) sur la présence d'une diapause au 1er stade larvaire chez

Diversinervus smithi Comp. tant que les ovaires de l'hôte ne sont pas distendus par les œufs mûrs.

Le rythme de développement de *M. globatus* paraît donc dépendre des facteurs humoraux liés à l'évolution des organes de l'hôte.

Ceci est un exemple de la très grande diversité existant dans les procédés de synchronisation des cycles des parasites entomophages avec ceux de leurs hôtes.

(*) Séance du 31 mars 1958.

([1]) V. LABEYRIE et R. PONS, *Bull. Soc. Ent. Fr.*, 56, (2), 1951, p. 31.

([2]) V. LABEYRIE, *Bull. Soc. Ent. Fr.* (sous presse).

([4]) FLANDERS, *J. Éc. Ent.*, 37, p. 408-411.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Constitution du cardiolipide. Présence d'acide glycérodiphosphorique dans les produits de l'hydrolyse chlorhydrique.* Note (*) de

M[mes] **MARGUERITE FAURE** et **MARIE-JOSÈPHE MORELEC-COULON**, présentée par M. René Dujarric de la Rivière.

Dans l'hydrolysat chlorhydrique du cardiolipide l'acide phosphorique et le glycérol sont sous la forme d'acide glycéromonophosphorique, d'acide glycérodiphosphorique et de glycérol libre. Ces éléments sont présents dans les rapports moléculaires suivants : acide glycéromonophosphorique, 4; acide glycérodiphosphorique, 1; glycérol, 4.

Les divers auteurs qui ont étudié la composition du cardiolipide attribuent à cet acide phosphatidique des teneurs en glycérol différentes. Pour Pangborn ([1]), le rapport glycérol-phosphore serait 4/3, pour Faure et Morelec ([2]) et pour Mc Farlane ([3]) il serait 3/2. Désirant préciser ce point, nous avons repris l'étude des produits hydrosolubles de l'hydrolysat chlorhydrique du cardiolipide.

Le cardiolipide est préparé par la technique décrite précédemment ([2]) ou par une méthode ne faisant intervenir que des réactifs neutres ([4]). Il est converti en acide libre et hydrolysé par ébullition à reflux dans de l'éthanol chlorhydrique (éthanol 9 vol, Cl H concentré 1 vol). Les acides gras sont libérés sous la forme d'esters éthyliques; après élimination de l'éthanol, ils sont extraits avec de l'éther en présence d'eau. La fraction hydrosoluble qui renferme le phosphore et le glycérol est soumise à une nouvelle hydrolyse chlorhydrique en milieu aqueux (1 h à 100° dans Cl H N) afin de détruire les esters éthyliques éventuellement formés lors de l'hydrolyse dans l'éthanol à la fin de l'opération, l'acide chlorhydrique est éliminé par évaporation dans le vide. On dose dans le produit restant, le phosphore, l'acide glycérophosphorique et le glycérol libre.

Le phosphore est sous la forme d'ester phosphorique. On en trouve moins de 2 % à l'état d'acide phosphorique minéral.

Pour doser l'acide glycérophosphorique, on utilise une méthode dérivée de celle de Burmaster ([5]) dont le principe est le suivant. L'acide α-glycérophosphorique traité avec de l'acide periodique donne le phosphate de l'aldéhyde glycolique dont l'acide phosphorique est libéré par une hydrolyse sulfurique à 100° pendant 1 h. Si l'on réalise l'oxydation periodique dans le milieu sulfurique chaud, l'isomère β non oxydable est transformé en acide α et la totalité de l'acide phosphorique provenant des acides α et β-glycérophosphoriques est libérée. On dose à la fin de l'opération l'acide phosphorique minéral apparu. Lorsqu'on applique cette technique à l'hydrolysat chlorhydrique du cardiolipide, on constate que les deux tiers seulement du phosphore total sont convertis en acide phosphorique minéral; un tiers du phosphore n'est pas « minéralisable ». Cet hydrolysat renferme donc un mélange d'esters phosphoriques : des acides α et β-glycérophosphoriques et un ester autre.

L'ester phosphorique « non minéralisable » est séparé des acides α et β-glycérophosphoriques grâce à la faible solubilité de son sel de baryum dans l'eau. Cet ester possède deux fonctions acides par atome de phosphore. Il est très résistant aux agents d'hydrolyse comme les acides α et β-glycérophosphoriques; il est nécessaire de chauffer la solution aqueuse de l'acide pendant 2 h à 150° pour libérer la totalité de l'acide phosphorique. Pour analyser cet ester, on procède ainsi : le sel de baryum est dissous dans de l'eau légèrement acidifiée avec de l'acide acétique; le baryum est éliminé par passage de cette solution à travers une colonne de résine acide (amberlite IR 100); la solution est chauffée 2 h à 150°, on dose sur une partie aliquote le phosphore qui est entièrement sous forme minérale; la solution est privée de l'acide phosphorique par passage à travers une colonne de résine basique (amberlite IR 4 B); la solution est évaporée à sec. On obtient un résidu sirupeux qui est du glycérol; on le pèse. Le glycérol est identifié par son analyse élémentaire et par le dosage des produits de son oxydation par l'acide periodique : 2 mol d'aldéhyde formique et 1 mol d'acide formique par molécule de glycérol.

Analyse élémentaire : calculé %, C 39,1; H 8,69; trouvé % : C 38,1; H 8,92.

Oxydation periodique : calculé % : aldéhyde formique 65,2; acide formique 50; trouvé % : aldéhyde formique 64; acide formique 48.

Les proportions de phosphore et de glycérol trouvées dans l'ester non « minéralisable » montrent que ce composé est de l'acide glycérodiphosphorique : phosphore-glycérol, calculé 2; trouvé : 1,92. Cet acide a été identifié par Bailly ([6]) dans les produits de l'estérification du glycérol

par les phosphates monobasiques de sodium et d'ammonium. Il n'avait pas été décrit jusqu'à présent dans les produits d'origine naturelle.

L'hydrolysat chlorhydrique du cardiolipide renferme donc un mélange d'acide glycéromonophosphorique, 4 mol et d'acide glycérodiphosphorique, 1 mol.

Pour isoler et doser le glycérol libre contenu dans l'hydrolysat, on traite sa solution aqueuse avec une résine basique (amberlite IRA 400) qui retient les esters phosphoriques. Après évaporation à sec, cette solution laisse un résidu sirupeux privé de phosphore. On le pèse. Le dosage des produits de l'oxydation periodique de cette substance, aldéhyde et acide formique, permet de vérifier qu'elle est constituée par du glycérol. On a 2 mol de glycérol libre pour 3 atomes de phosphore.

Les travaux antérieurs des divers auteurs (1), (2), (3) ont établi que le cardiolipide renferme deux acides gras par atome de phosphore. L'ensemble des résultats précédents montre que l'hydrolyse chlorhydrique du cardiolipide libère : 1 mol d'acide glycérodiphosphorique, 4 mol d'acide glycéromonophosphorique, 4 mol de glycérol et 12 mol d'acides gras.

(*) Séance du 31 mars 1958.

(1) M. Pangborn, *J. Biol. Chem.*, 168, 1947, p. 351.

(2) M. Faure et M.-J. Morelec-Coulon, *Ann. Inst. Pasteur*, 91, 1956, p. 537.

(3) M. Mac Farlane et G. Gray, *Biochem. J.*, 67, 1957, 25 pages.

(4) M. Faure et M.-J. Morelec-Coulon, publication en cours dans *Ann. Inst. Pasteur*, 1958.

(5) C. Burmaster, *J. Biol. Chem.*, 164, 1946, p. 233.

(6) O. Bailly, *Thèse Sciences*, Paris, 1916.

PHARMACOLOGIE. — *Action de la rutine et du quercétol sur l'ulcère gastrique expérimental chez le Rat.* Note (*) de M. **René Raymond Paris**, présentée par M. René Fabre.

La rutine (rutoside), rhamnoglucoside du quercétol, à la dose de 25 à 50 mg par kilogramme et par voie sous-cutanée, exerce une action protectrice nette vis-à-vis de l'ulcère gastrique expérimental obtenu chez le Rat par ligature du pylore. Par contre, le quercétol, produit d'hydrolyse de la rutine, utilisé aux mêmes doses, a des effets peu marqués.

L'emploi en médecine populaire, contre les ulcères d'estomac, de diverses plantes (*Glycyrrhiza, Houttuynia,* etc.), riches en dérivés flavoniques, nous a incité à essayer divers flavonoïdes contre l'ulcère gastrique expérimental chez l'animal. Tout d'abord a été utilisé à ce point de vue un des pigments flavoniques les plus répandus du règne végétal, la rutine (rutoside) (F 202°) ou 3-rhamnosidoglucoside du quercétol (5.7.3'.4'-tétraoxyflavonol) qui peut être extrait des feuilles de Rue, de Sarrasin ou des boutons floraux

de Sophora. Cet hétéroside peu toxique, légèrement diurétique, est surtout utilisé comme modificateur de la résistance et de la perméabilité des capillaires. A été étudié en même temps, le quercétol, produit de dédoublement du rutoside et préparé par hydrolyse acide (4 h au bain-marie bouillant dans de l'acide sulfurique normal, recristallisation dans l'alcool à 60°, F 318°).

Enfin, nous avons procédé par comparaison avec la khelline (obtenue à partir des fruits d'*Ammi visnaga* Lam.) (1) dont l'action protectrice vis-à-vis des ulcères gastriques expérimentaux a été signalée par La Barre (2). Cette substance a été choisie en raison de sa parenté chimique avec la rutine; en effet, si celle-ci est un dérivé de la phényl 2-chromone, la khelline possède également un noyau chromone (diméthoxy-5.8 méthyl-2 furo 6.7.3'.2'-chromone) et il nous a paru intéressant de voir l'influence de la chaîne latérale polyphénolique.

Ces différentes substances étant peu solubles dans l'eau, elles ont été solubilisées à l'aide du propylèneglycol, ce dernier étant dilué au moment de l'injection avec un volume égal d'eau distillée tiède.

Pour la production de l'ulcère gastrique nous nous sommes adressé au Rat, selon la méthode de Shay, légèrement modifiée (2). Des rats mâles, d'environ 200 g (les femelles même castrées donnent des résultats inconstants) sont soumis à la diète hydrique pendant 48 h; après ligature du pylore (sous anesthésie à l'éther) et mise à la diète totale dans des cages individuelles pendant 22 à 24 h (au bout de 16 à 18 h les effets sont peu nets) les animaux sont sacrifiés, mais sans choc violent de façon à ne pas risquer de traumatisme au niveau de l'estomac. Cet organe est prélevé avec soin puis retourné en doigt de gant de façon à dénombrer les ulcères; ceux-ci, en général de la taille d'une grosse tête d'épingle, sont au nombre de 30 à 40 chez le Rat témoin, quelques-uns (3 à 5) sont plus gros et souvent perforés. Nous avons procédé avec des lots de 6 à 8 rats (il peut y avoir exceptionnellement une mort au cours de l'intervention chirurgicale); deux animaux sont conservés comme témoins, à deux autres est injecté par voie sous-cutanée le solvant (propylèneglycol dilué au demi : 0,5 ml pour un Rat de 200 g); enfin, aux animaux restant est administrée (2 à 4 h avant la igature du pylore) la substance à essayer en solution dans le propylèneglycol. Chaque expérience est répétée sur deux à trois lots de rats. Voici les résultats obtenus :

a. Rutine. — Au-dessous de 10 mg/kg l'action protectrice est peu nette, mais avec 25 mg le nombre des ulcères est diminué d'environ 50 %. A la dose de 50 mg/kg, les effets sont encore plus accentués : seulement 10 à 15 ulcères peu étendus et sans aucune perforation, au lieu de 35 à 40 chez les témoins; le propylèneglycol seul n'amène aucune perturbation.

b. Khelline. — 25 mg/kg : en moyenne 14 à 16 ulcères; 50 mg/kg :

en moyenne 7 à 8 ulcères. Ces effets sont tout à fait comparables à ceux indiqués par La Barre (2).

c. Quercétol. — 25 mg/kg : 22 à 26 ulcères; 50 mg/kg : 6 à 20 ulcères.

La rutine dès la dose de 25 mg/kg par voie sous-cutanée a donc une action protectrice très nette sur l'ulcère gastrique expérimental chez le Rat; l'activité, bien qu'un peu inférieure, est de même ordre que celle de la khelline. Par contre, le quercétol, produit de dédoublement de la rutine, est peu efficace. Cela est peut-être en rapport, soit avec sa facile oxydabilité, soit avec la faible solubilité de ce flavonol. Des constatations analogues ont déjà été signalées par nous (3), notamment en ce qui concerne l'action sur la perméabilité cellulaire.

(*) Séance du 31 mars 1958.

(1) R. PARIS et M. POINTET, *Prod. pharm.*, 12, 1957, p. 255.

(2) J. LA BARRE, *J. Thérap. de Paris*, p. 38, 1956, G. Doin, Paris.

(3) R. PARIS et E. VAIREL, *Ann. pharm.*, 7, 1949, p. 510.

PHARMACOLOGIE. — *Action du chlorure de lithium sur la pression artérielle.* Note (*) de M. **JACQUES-R. BOISSIER**, présentée par M. Léon Binet.

Alors que le potassium, le rubidium et le césium exercent une action hypertensive due essentiellement à une décharge d'adrénaline au niveau de la médullo-surrénale, le lithium entraîne constamment de l'hypotension et s'oppose à l'hypertension provoquée par le potassium.

L'action adrénalino-sécrétrice de l'ion potassium est connue depuis 1933 (1). Elle entraîne une hypertension considérable lorsque le sel alcalin est introduit à dose suffisante dans le système vasculaire. Les ions rubidium et césium entraînent des phénomènes du même type et, nous appuyant sur les effets exercés au niveau de l'intestin isolé, du cœur et des vaisseaux, nous avons montré les parentés pharmacodynamiques très étroites et les différences secondaires d'actions d'ordre qualitatif et quantitatif qui existaient entre les trois alcalins voisins du groupe I de la classification périodique (2). Une étude récente nous a permis de confirmer ces parentés par le dosage de l'adrénaline et de la nor-adrénaline libérées au niveau de la médullo-surrénale (3). Il était d'usage de considérer le lithium comme un « potassium atténué ». Les actions du chlorure de lithium au niveau du cœur isolé de Grenouille (4) et de l'intestin isolé du Rat (5) ayant mis en évidence des phénomènes tout à fait différents de ceux provoqués par le potassium, nous avons étudié systématiquement l'action de l'ion lithium sur la pression artérielle.

1. *Caractères et nature de l'hypotension lithique.* — L'administration

par voie intraveineuse de chlorure de lithium entraîne une hypotension nette (5 à 7 cm de mercure), immédiate et brève (30 à 90 s). Cette hypotension a été observée chez le Chien, le Lapin, le Chat. Elle s'accompagne d'une vasodilatation rénale. Il est indispensable que le sel soit introduit directement dans le système vasculaire et que l'injection soit faite très rapidement (2 à 10 s). Une perfusion veineuse lente de chlorure de lithium n'entraîne aucune modification tensionnelle. La dose hypotensive est variable; certains animaux réagissent à l'injection de 30 mg/kg de ClLi (soit 4,9 mg de Li ou 0,7 méquiv); chez d'autres il faut atteindre 120 mg/kg de ClLi (soit 15,6 mg de Li ou 2,8 méquiv). La dose la plus souvent active est située entre 60 et 90 mg/kg.

L'action hypotensive persiste après double vagotomie et après surrénalectomie bilatérale. Elle n'est pas diminuée par une injection préalable d'atropine. Elle persiste après l'administration de sympatholytique (yohimbine) et de ganglioplégiques (spartéine, procaïne). Elle garde toute son intensité chez le Chat spinal.

La persistance de l'hypotension après administration de ces agents pharmacologiques laisse présumer une action directe au niveau de la fibre lisse des vaisseaux. Ce mécanisme d'action se trouve confirmé par les expériences suivantes : injecté par voie intra-artérielle à dose non hypotensive dans la patte d'un Chien, le chlorure de lithium entraîne une augmentation de volume du membre mis en évidence par pléthysmographie; des doses de 45 à 90 mg/kg de ClLi produisent une vasodilatation comparable à celle obtenue par l'injection de 1 à 2 mcg d'acétylcholine. Le chlorure de lithium entraîne également une augmentation — modérée, mais constante — du débit de l'oreille isolée de Lapin et du train postérieur de Grenouille.

2. *Antagonisme lithium-potassium.* — Le chlorure de lithium est capable de s'opposer à l'hypertension provoquée par l'injection intraveineuse de chlorures de potassium, de rubidium ou de césium. C'est ainsi que chez le Chien bivagotomisé les effets tensionnels de 15 mg/kg de ClK (soit 7,8 mg de K ou 0,2 méquiv) sont empêchés par l'injection simultanée de 30 mg/kg de ClLi (soit 4,9 mg de Li ou 0,7 méquiv). Cette dernière dose, injectée seule, ne provoquant aucune modification tensionnelle.

3. *Antagonisme lithium-adrénaline et lithium-acétylcholine.* — *a.* L'injection simultanée de chlorure de lithium et d'adrénaline chez un animal neuf entraîne une hypotension de courte durée suivie d'une hypertension de type adrénalinique. La répétition des injections de chlorure de lithium à un même Chien entraîne une diminution de la sensibilité de l'animal à l'adrénaline; les réponses hypertensives s'atténuent progressivement puis disparaissent complètement.

b. Le lithium ne se montre jamais antagoniste de l'action hypotensive,

dite muscarinique, de type parasympathomimétique, de l'acétylcholine. Il en est tout autrement de l'action excito-ganglionnaire, dite nicotinique. C'est ainsi que chez le Chien fortement atropiné (2 mg/kg), recevant régulièrement des fortes quantités de chlorure de lithium (120 mg/kg), l'injection de doses excito-ganglionnaires d'acétylcholine (1 mg/kg) est suivie d'une hypertension dont la valeur va en diminuant puis qui disparaît.

Nous interprétons ces faits par une paralysie de la fibre des vaisseaux. Les fortes doses de lithium entraîneraient un épuisement de la fibre lisse qui serait alors incapable de répondre aux stimulations dont elle est l'objet, soit par l'adrénaline extrinsèque injectée, soit par l'adrénaline intrinsèque libérée aux terminaisons du sympathique.

Si donc, les trois ions alcalins « lourds » : potassium, rubidium, césium forment un groupe homogène, l'ion lithium s'en sépare très nettement. Non seulement, il n'exerce aucune action adrénalino-sécrétrice, mais encore, il est capable d'empêcher l'action hypertensive de ces trois ions; plus encore, il s'oppose aux modifications tensionnelles provoquées par l'adrénaline. On ne doit pas le considérer, comme on avait l'habitude de le faire, comme un « potassium atténué ».

(*) Séance du 31 mars 1958.

(1) R. Hazard, *Comptes rendus*, 197, 1933, p. 1455.

(2) R. Hazard, J.-R. Boissier, J. Hazard et P. Mouillé, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 452.

(3) R. Hazard, M. Beauvallet, J.-R. Boissier, S. Larno et P. Mouillé, *Soc. Biol.*, séance du 22 février 1953.

(4) R. Hazard, J.-R. Boissier et P. Mouillé, *C. R. Soc. Biol.*, 149, 1955, p. 245-249.

(5) J.-R. Boissier et P. Mouillé, *C. R. Soc. Biol.*, 149, 1955, p. 1130-1132.

(Faculté de Médecine de Paris, Laboratoire de Pharmacologie.)

IMMUNOCHIMIE. — *Analyse immunochimique d'une fraction des lipoprotéines du sérum humain.* Note (*) de MM. **Meier Burstein** et **Jacques Oudin**, présentée par M. Léon Binet.

Les lipoprotéines β du sérum humain, précipitées en totalité par le sulfate de dextrane en présence de Cl_2Ca, ne renferment qu'un seul antigène. Le résidu du fractionnement ne renferme que de faibles traces de cet antigène. Le procédé de fractionnement semble donc être étroitement spécifique.

Les β lipoprotéines du sérum humain sont précipitées sélectivement et en totalité par le sulfate de dextrane en présence de Cl_2 Ca. Ceci permet de les isoler par un procédé purement chimique, sans avoir recours à l'ultracentrifugation (1).

Le but du présent travail a été d'étudier la composition immunochimique

de cette fraction (qui sera désignée ci-dessous par B), c'est-à-dire de savoir d'abord si elle contenait un ou plusieurs antigènes.

La poursuite de ce but nous a amenés à effectuer un nombre important de réactions immunochimiques mettant en jeu le matériel suivant. Nous avons utilisé trois sortes de solutions d'antigènes : du sérum humain total, non fractionné (SH); la fraction B préparée à partir de SH; la partie ou fraction de sérum humain qui reste après séparation par centrifugation de la fraction B (désignée ci-dessous par SH/B).

Nous avons préparé trois sortes d'immunsérums (anti-SH, anti-B, anti-SH/B) en injectant à des lapins ces trois sortes de solutions d'antigènes. Plusieurs immunsérums de chaque sorte ont été utilisés, chacun étant un mélange des sérums de 4 à 6 lapins. Certains de ces immunsérums ont été soumis à des épuisements par la fraction B ou par SH/B.

Le but que nous nous étions proposé a été atteint au moyen de l'analyse immunochimique par la méthode des gels [2]. Nous avons choisi comme technique la diffusion simple à une dimension; nous avons donc fait réagir, dans des tubes, les immunsérums, éventuellement soumis au préalable aux épuisements et aux dilutions voulus, incorporés à des gels par mélange avec de l'agar-agar à la concentration finale de 0,3 %, avec les solutions antigéniques placées au-dessus des couches de gel. Les immunsérums étaient, dans les gels, habituellement à la concentration 3/4, et quelquefois aux concentrations 1/4, 3/40, 3/80, le but des concentrations faibles d'immunsérum étant de permettre à des antigènes, qui auraient pu être présents dans la couche supérieure à une concentration trop faible pour être en excès par rapport à leurs anticorps, de se manifester par des zones de précipitation.

La réaction de la fraction B avec les immunsérums, quels qu'ils soient et quelle que soit leur dilution dans le gel, n'a jamais donné naissance à plus d'une zone de précipitation (*fig.* 1), même avec des sérums anti-SH qui donnaient avec SH jusqu'à huit zones de précipitation. Il ne nous a donc pas été possible de déceler dans la préparation B la présence de plus d'un antigène, même à l'état de traces. Ceci est en accord avec le fait que les immunsérums anti-B ne donnent, dans leur réaction avec SH, qu'une seule zone de précipitation, démontrant que l'immunisation par la fraction B n'a fait qu'apparaître d'anticorps que contre un seul antigène.

Les réactions de la fraction SH/B, complémentaire de la fraction B, puisque les constituants de SH qui ne sont pas présents dans l'une sont nécessairement présents dans l'autre, permet de compléter ces observations. La fraction SH/B ne contient le constituant de la fraction B qu'à l'état de traces dont l'existence est démontrée : 1° par le fait que la fraction SH/B donne, avec certains immunsérums anti-B à une concentration très faible dans le gel, la zone caractéristique du constituant de la

fraction B, la pénétration de cette zone étant très faible (*fig.* 1, dernier tube); 2° par le fait que l'immunisation des animaux par la fraction SH/B fait apparaître dans leur sérum une faible quantité d'anticorps qui réagissent avec la fraction B.

La réaction comparée de SH et de la fraction SH/B avec les immunsérums ne comporte pas d'autre différence appréciable que la présence ou l'absence (sauf aux très faibles concentrations d'immunsérum) de la zone due au constituant de la fraction B. Les antigènes autres que ce constituant, tout au moins ceux, au nombre de quatre à sept, que décèle la réaction des immunsérums anti-SH, se trouvent dans la fraction SH/B, et la teneur de la fraction SH/B en ces antigènes ne semble pas être sensiblement plus faible que celle de SH.

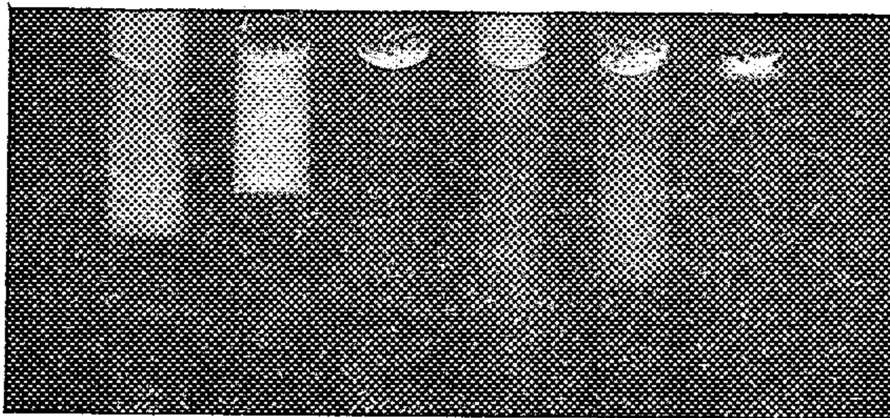


Fig. 1. — Réaction en milieu gélifié d'un immunsérum anti-B (concentration dans le gel : 1/4 dans les trois premiers tubes, 3/40 dans les trois tubes suivants) avec les solutions d'antigènes suivantes : B (tubes 1 et 4), SH (tubes 2 et 5), SH/B (tubes 3 et 6).

La présence dans la fraction résiduelle SH/B de tous les antigènes de SH à l'exception du constituant de la fraction B permet de préparer aisément un immunsérum strictement spécifique de cet antigène à partir d'un immunsérum anti-SH. Il suffit d'épuiser un immunsérum anti-SH quelconque par une fraction SH/B; le seul anticorps qui reste après cet épuisement convenablement conduit est l'anticorps spécifique de l'antigène de la fraction B.

Ces résultats expérimentaux permettent de conclure : 1° que la fraction B ne paraît contenir qu'un seul antigène à un degré extrêmement élevé de pureté puisque les techniques immunochimiques utilisées n'ont permis, malgré leur grande sensibilité, de déceler aucune trace d'aucun autre antigène; 2° que le constituant de la fraction est presque quantitativement éliminé du résidu du fractionnement. Le procédé de fractionnement utilisé se montre donc assez étroitement spécifique d'un antigène précis du sérum.

Notons, d'autre part, que lorsqu'on ajoute l'immunsérum anti-B, en excès, à un sérum humain normal, la totalité des lipides contenus dans la fraction B du sérum humain sont retrouvés dans le précipité spécifique.

Puisque le sérum anti-B ne précipite qu'un seul antigène, on peut conclure encore que cet antigène représente la totalité des lipoprotéines β, et qu'aucun autre antigène appartenant aux lipoprotéines β en quantité appréciable n'a échappé à nos investigations. Les lipoprotéines β du sérum humain semblent donc être immunochimiquement homogènes.

Divers auteurs ont étudié la spécificité antigénique des lipoprotéines β [3], mais aucun fractionnement chimique n'avait abouti jusqu'à présent à la séparation d'un antigène unique représentant la quasi-totalité des lipoprotéines β.

(*) Séance du 31 mars 1958.

(1) M. Burstein, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 527; M. Burstein et J. Samaille, *J. Physiol.*, 49, 1957, p. 83.

(2) J. Oudin, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 115; *Methods in medical research*, 3, 1952, p. 335-378; *Ann. Inst. Pasteur*, 89, 1955, p. 531-555.

(3) H. G. Kunkel, *Fed. Proc.*, 9, 1950, p. 193; D. Gitlin, *Science*, 117, 1953, p. 591; L. Levine, D. L. Kaufmann et R. K. Brown, *J. Exp. Med.*, 102, 1955, p. 105; W. C. Grant et H. Berger, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 86, 1954, p. 779; L. Korngold et R. Lipari, *Science*, 121, 1955, p. 170; E. Middleton, *Amer. J. Physiol.*, 185, 1956, p. 309; F. Aladjin et D. H. Campbell, *J. Exp. Med.*, 105, 1957, p. 49; G. Sandor, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 248.

PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *De l'influence exercée sur les combinaisons collagène-mucopolysaccharides par divers polypeptides, en fonction de leur caractère neutre ou basique.* Note (*) de Mlle **Suzanne Bazin** et M. **Albert Delaunay**, transmise par M. Gaston Ramon.

Des polypeptides de poids moléculaire variable comme la glycylglycine, la diglycylglycine et ceux qui, provenant de la peptone Vaillant, ne sont pas dialysables, n'entraînent, à pH 4,3, aucune précipitation (fibrillaire ou non) quand ils sont ajoutés, *in vitro*, même à doses fortes, à une solution de collagène A [1]. Il en est de même, comme nous l'ont appris de nouvelles expériences, quand on a recours au sulfate de protamine, au lysozyme ou à des protides basiques isolés de la rate de porc. Ce n'est qu'à pH ± 7 qu'on peut observer l'apparition de fibrilles, plus ou moins mal formées du reste.

Il nous a paru intéressant de savoir si toutes ces substances qui sont incapables de former des combinaisons stables avec le collagène A avaient néanmoins le pouvoir de troubler les combinaisons normales collagène-mucopolysaccharides [2]. Nous avons, dans ce but, entrepris toute une série de recherches. Leur exposé fait l'objet de cette Note.

Matériel utilisé. — A. *Collagène* A. — Il a été préparé dans les condi-

tions habituelles, celles indiquées par Nageotte ([3]). Notre solution de collagène, de pH 4,3, contenait 0,8 mg de protéine par millilitre.

B. *Mucopolysaccharides.* — *Héparine* Hoffman-Laroche (solution contenant 0,10 mg d'héparine par millilitre); *acide chondroïtine-sulfurique* ([5]) (0,02 mg/ml). Les concentrations choisies étaient connues pour correspondre à celles que nous avons appelées : doses précipitantes optimum ([2]).

C. *Polypeptides.* — *a. Glycylglycine* et *diglycylglycine* (Hoffman-Laroche);

b. Polypeptides non dialysables provenant de la *peptone Vaillant*;

c. un *sulfate de protamine* (Hoffman-Laroche) très fortement basique et de poids moléculaire assez faible;

d. un *lysozyme* (Armour) de poids moléculaire plus élevé mais moins basique;

e. enfin, des *protides basiques provenant de la rate de porc.* Ces protides avaient été isolés par nous-mêmes selon un protocole inspiré de la méthode de C. F. Crampton, E. Chargaff et coll. pour l'extraction des histones du thymus ([4]).

La rate, broyée, est traitée deux fois par ClNa 0,15 M (cela pour éliminer les protéines de type protéines sériques). Le résidu de ces extractions est soumis à l'action de ClNa M : trois agitations de 4 h, chacune étant suivie de deux congélations et décongélations rapides. Centrifugation. Au liquide surnageant (visqueux) est ajouté du ClH de façon à obtenir une concentration finale en acide égale à 0,2 N. Agitation de 4 h (pendant laquelle précipitent les acides nucléiques). Nouvelle centrifugation. Du surnageant, les protides basiques sont précipités par du ClNa à saturation (agitation maintenue pendant 12 h). Le précipité est recueilli par centrifugation, purifié deux fois par redissolution dans ClH 0,2 N, enfin soumis à une nouvelle précipitation par le ClNa. Élimination du sel par dialyse. Enfin, lyophilisation.

Rendement de la méthode : ± 200 mg de protides basiques pour une rate de porc de 250 g. Ces protides ont donné un Biuret ++++, un Molisch +±. Ils étaient solubles parfaitement à pH 4, partiellement dans une zone de pH comprise entre 4 et 8, insolubles à pH 9.

Ces protides avaient un poids moléculaire plus élevé que celui du sulfate de protamine et du lysozyme (ils n'étaient pas dialysables). Leur caractère basique (déterminé par des essais de solubilité en solutions tampons) était moindre que celui de la protamine.

Technique expérimentale. — Solution de collagène et telle ou telle solution de polypeptide étaient mélangées, à pH 4,3, en volumes égaux puis laissées en contact pendant 30 mn. Telle ou telle solution de MP était alors ajoutée au mélange. On notait à ce moment s'il se produisait, ou non, une précipitation. Quand un précipité avait pris naissance, sa résistance à la chaleur était étudiée.

Résultats. — Ils sont exposés dans le tableau suivant.

Conclusions. — 1. Les petits polypeptides neutres (glycylglycine,

diglycylglycine) restent sans influence sur les combinaisons *in vitro* collagène-MP.

2. Les polypeptides de poids moléculaire plus élevés (peptone dialysée), utilisés à forte dose (4 mg/ml), inhibent la précipitation collagène-MP. Employés à doses faibles, ils sont inactifs.

Nature du polypeptide ajouté au collagène.	Nature du MP ajouté au mélange collagène-polypeptide.	Aspect du précipité.	Action de la chaleur sur le précipité.
Glycylglycine M/100..........	Héparine	Fibres longues (*)	Contraction en une seule masse à 48° (*)
	A. Ch. S.	»	»
Diglycylglycine M/20..........	Héparine	»	»
	A. Ch. S.	»	»
Peptone dialysée (4 mg/ml)....	Héparine	o	–
	A. Ch. S.	o	–
Sulf. de protamine (0,25 mg/ml).	Héparine	o	–
	A. Ch. S.	Louche léger	Nulle
Lysozyme (1 mg/ml)..........	Héparine	Fibres courtes	Contraction en petits grains à 60°
	A. Ch. S.	»	Contraction en petits grains à 50°
Protides basiques de la rate du porc (3 mg/ml)............	Héparine	Louche léger	Nulle
	A. Ch. S.	Louche	»

(*) Caractères typiques du précipité collagène-mucopolysaccharide.

3. Les polypeptides basiques peuvent modifier (lysozyme) ou inhiber (protamine, polypeptides de rate) les combinaisons collagène-MP. La dose efficace de polypeptide apparaît d'autant plus faible que le caractère basique de celui-ci est plus marqué, mais il s'agit là d'un résultat logique étant donné que les MP mis en œuvre étaient acides et que, pour cette raison, ils nouent des liaisons d'autant plus fortes que le polypeptide qui leur est opposé est plus basique.

De tels résultats, à notre avis, doivent retenir l'attention de tous ceux qui se rappellent que, dans les foyers inflammatoires, c'est-à-dire là où collagène et mucopolysaccharides subissent de profonds remaniements, il y a hyperproduction de polypeptides basiques. Nous reviendrons sur ce point.

(*) Séance du 31 décembre 1958.

(1) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2414.

(2) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 834; *Sem. Hôpitaux* (*Path. et Biol.*), 12, 1956, p. 335.

(3) *C. R. Soc. Biol.*, 113, 1933, p. 715.
(4) *J. Biol. Chem.*, 206, 1954, p. 500.
(5) *Nutritional Biochemicals Corporation.*

La séance est levée à 15 h 30 m.

L. B.

ERRATA.

(*Comptes rendus* du 3 mars 1958.)

Note présentée le 24 février 1958, de MM. *Robert Warnecke, Hubert Leboutet* et Mlle *Germaine Vincent*, Sur les accélérateurs d'électrons à onde progressive incorporant leur source d'énergie à haute fréquence :

Page 1399, dans le titre, *au lieu de* MM. René Warnecke, Henri Leboutet, *lire* MM. Robert Warnecke, Hubert Leboutet.

(*Comptes rendus* du 3 mars 1958.)

Note présentée le 24 février 1958, de MM. *Marcel Pauthenier, Jean Dupuy* et *Tran an Nhan*, Étude du champ électrique bi-ionisé dans le cas d'un fil coronisant et d'un cylindre coaxial donnant lieu à la contre-émission :

Page 1395, 26e ligne, *au lieu de m*, taux de contre-émission, *lire* (*m*, taux de contre-émission).

Page 1396, 15e ligne, *au lieu de* 70 000 kV/cm, *lire* 70 000 V/cm.
» » sur la figure, *au lieu de* J μAcm, *lire* J μA/cm.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de mars 1958.

Sur les fonctions méromorphes et les fonctions algébroïdes. Extensions d'un théorème de M. R. Nevanlinna, par King-Laï Hiong, in *Mémorial des sciences mathématiques*, fasc. CXXXIX. Paris, Gauthier-Villars, 1957; 1 fasc. 24 cm.

Les méthodes scientifiques dans les techniques modernes, quelques écueils, par Pierre Vernotte, in *Publications scientifiques du Ministère de l'Air. Notes techniques.* Paris, Service de documentation et d'information technique de l'aéronautique, 1957; 1 fasc. 26,5 cm.

Les groupes sanguins. Techniques usuelles, par Jean-Marie Fine, in *Techniques de base.* Paris, Éditions de la Tourelle, 1958; 1 fasc. 15,5 cm.

L'origine photochimique de la vie, par Alexandre Dauvillier, in *Évolution des sciences.* Paris, Masson, 1958; 1 vol. 22,5 cm.

Hydrogéologie. Introduction à l'étude des eaux destinées à l'alimentation humaine et à l'industrie, par Paul Fourmarier. Deuxième édition revue et augmentée. En annexe : *Les principes des procédés modernes d'épuration des eaux*, par Edmond Leclerc. Paris, Masson et, Liège, H. Vaillant-Carmanne, 1958; 1 vol. 25 cm.

Ministère de la France d'Outre-Mer. *Mollusques, Crustacés, Poissons marins des côtes d'A. E. F. en collection au Centre d'Océanographie de l'Institut d'études centrafricaines de Pointe Noire*, par Jean Collignon, M. Rossignol et Charles Roux. Paris, Office de la Recherche scientifique et technique Outre-Mer, 1957; 1 vol. 28 cm.

Géométrie du tétraèdre. Sur les hauteurs d'un tétraèdre, par Victor Thébault, in *Mathesis*, tome LXVI, 1957, n° 10. Gembloux, Jules Duculot et, Paris, Gauthier-Villars; 1 fasc. 25 cm.

Jubilé d'argent de doctorat en médecine du Docteur Abdo Féghali, fondateur de l'Hôpital des Enfants-Malades de Beyrouth 1932-1957. Préface de Robert Debré. Beyrouth, 1957; 1 fasc. 26 cm.

IXe Congrès international de mécanique appliquée. *Actes.* Tomes I, II, V, VIII. Université de Bruxelles, 1957; 4 vol. 24 cm.

Voprosy mineralogii Osadotchnij obrazovanii. Tome I. Lvow, 1954; 1 vol. 24,5 cm.

Stability in celestrial mechanics, by Yusuke Hagihara. Jubilee Publication in Commemoration of the Sixtieth Birthday of Yusuke Hagihara by his Friends and Pupills. Tokyo, 1957; 1 fasc. 25,5 cm.

Bibliography of the Silesian zoology. Part. III (1935-1950), by Ferdinand Pax. Wroclaw, 1957; 1 vol. 26 cm.

Consiglio nazionale delle Ricerche. *Organizzazione generale del C. N. R. nel,* 1957. 2 edizione. Roma, 1957; 1 vol. 21 cm.

Proceedings of the international genetics Symposia, Tôkyô and Kyôto, septembre 1956. Tôkyô, Science council of Japan, 1957; 1 vol. 26 cm.

Traité de paléontologie. Tome VI, vol. II, 1958 : *L'origine des Mammifères et les aspects fondamentaux de leur évolution. Mammifères. Évolution*, par RENÉ LAVOCAT, COLETTE DECHASEAUX, RAYMOND VAUFREY, JEAN PIVETEAU, JEAN VIRET, ROGER SABAN, ROBERT HOFFSTETTER, CHRISTIAN GUTH, SAMUEL SCHAUB. Tome VII, 1957 : *Vers la forme humaine. Le problème biologique de l'homme. Les époques de l'intelligence. Primates, Paléontologie humaine*, par JEAN PIVETEAU. Paris, Masson; 2 vol. 25 cm.

Traité de zoologie. Anatomie, Systématique, Biologie, Tome XIII, fasc. I, II et III. *Agnathes et Poissons, Anatomie, Éthologie, Systématique*, par CAMILLE ARAMBOURG, JEAN ANTHONY, LÉON BERTIN, PAUL BUDKER, JACQUES DAGET, H. DAMAS, CHARLES DEVILLERS, LOUIS FAGE, ALFRED FESSARD, MAURICE FONTAINE, POL GÉRARD, PIERRE-PAUL GRASSÉ, JEAN GUIBÉ, YSEULT LE DANOIS, JEAN-PIERRE LEHMAN, ÉTIENNE ŒMICHEN, JEAN PASTEELS, JEAN PIVETEAU, ANDRÉ ROCHON-DUVIGNEAUD, ERIK STENSIÖ, ODETTE TUZET, JEAN VIVIEN. Paris, Masson, 1958; 3 vol. 25 cm.

Actualités scientifiques et industrielles, 1 263. *Résultats des campagnes du « Professeur Lacaze-Duthiers II ». Algérie* 1952 *et Baléares* 1953, 1954. Supplément nº 6 à *Vie et Milieu*, Laboratoire Arago, Banyuls-sur-Mer. Paris, Hermann, 1957; 1 fasc. 24,5 cm.

Le système du Monde. Tome VIII. *Histoire des doctrines cosmologiques de Platon à Copernic*, par PIERRE DUHEM. Paris, Hermann, 1958; 1 vol. 25 cm.

L'Union internationale de physique pure et appliquée. État au 1er *janvier* 1958. *Procès-verbal de la neuvième Assemblée générale* (1957). Paris, 1958; 1 fasc. 24 cm.

Réaumur et le problème de la digestion, par JEAN TORLAIS, in *Journal de médecine de Paris*, nº 12, 1957; 1 fasc. 23 cm.

Réaumur et ses portraits, par JEAN TORLAIS, in *Presse Médicale*, nº 92, 1957. Paris, Masson; 1 fasc. 21 cm.

Sur l'eustatisme et l'isostasie, par JEAN LAGRULA, in *Congrès géologique international. Comptes rendus de la XIX*e *Session*, Alger, 1952. Section IX. *Contribution de la géophysique à la géologie*, fasc. IX. Alger, 1954; 1 fasc. 27 cm.

Les applications de la mécanique ondulatoire à l'étude de la structure des molécules. Réunions d'études et de mises au point tenues sous la présidence de LOUIS DE BROGLIE, par RAYMOND DAUDEL, JEAN LECOMTE, JEAN WYART, ODILON CHALVET et CLAUDE VROELANT, PAULINE RAMART-LUCAS, CAMILLE SANDORFY, NGUYEN-QUANG TRINH, HENRI LUMBROSO, ALEXANDRE LAFORGUE, ADOLPHE PACAULT, NICOLE LUMBROSO et JEAN HOARAU, PAUL CHANSON. Paris, Éditions de la Revue d'optique théorique et instrumentale, 1953; 1 vol. 24 cm.

Physique et Biologie. Réunions d'études et de mises au point tenues sous la présidence de LOUIS DE BROGLIE, par PHILIPPE L'HÉRITIER, JACQUES WINTER, RAYMOND DAUDEL, JEAN-LOUIS DESTOUCHES, A. M. MONNIER, YVES LE GRAND, ALFRED FESSARD, GEORGES MORIN, RENÉ WURMSER, JACQUES MONOD. Préface de LOUIS DE BROGLIE. Paris, Éditions de la Revue d'optique théorique et instrumentale, 1954; 1 fasc. 24 cm.

Propriétés et structure des noyaux. Réunion d'études et de mises au point tenues sous la présidence de LOUIS DE BROGLIE, par CLAUDE MARTY, MICHEL TROCHERIS, SALOMON

ROSENBLUM, PIERRETTE BENOIST, ROGER NATAF, JULES HOROWITZ, EUGÈNE COTTON, PHILIPPE MEYER, JACQUES PRENTKI, MARTIN DEUTSCH. Préface de LOUIS DE BROGLIE. Paris, Éditions de la Revue d'optique théorique et instrumentale, 1956; 1 fasc. 24 cm.

Comparsa di Argulus *nella Laguna di Venezia*, por UMBERTO D'ANCONA. Extrait de *Archivio di Oceanografia e Limnologia*, vol. XI, fasc. I. 1 feuille, s. d. 27 cm.

The gonad differentiations in Lower teleostomes, by UMBERTO D'ANCONA, in *Proceedings XIV International Congress of zoology*, Copenhague 1953, 1956; 1 feuillet 24,5 cm.

Morphogénèse et différenciation sexuelle chez les Poissons téléostéens, par UMBERTO D'ANCONA, in *Bulletin de la Société zoologique de France*, tome LXXXI, nº 4, 1956; 1 feuillet 21 cm.

Nuove ricerche sperimentali sull' azione di ormoni steroidi sulla gonades dell' anguilla, por UMBERTO D'ANCONA, in *Pubbl. Staz. Zool. Napoli*, vol. XXIX, 1957; 1 fasc. 24,5 cm.

Nuove ricerche sulla determinazione sessuale dell' anguilla. Parte Seconda. *Le influenze ambientali sul differenziamento della gonade*, por UMBERTO D'ANCONA, in *Archivio di Oceanografia e Limnologia*, vol. XI, fasc. 1. Venezia, Officine grafiche Carlo Ferrari, 1957; 1 fasc. 27 cm.

La Quimica a fines del Siglo XIX, por JOSE CASARES GIL con una semblanza del autor, por D. RAMON PORTILLO. Madrid, Publicationes de la universidad, 1952; 1 fasc. 17 cm.

(*A suivre.*)



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 14 AVRIL 1958.

PRÉSIDENCE DE M. PAUL MONTEL.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Nouveaux résultats dans l'étude de la chaîne de désintégration* $\pi^+ - \mu^+ - e^+$. Note (*) de MM. **Horia Hulubei, Josef Ausländer, Elena Balea, Erwin Friedländer** et **Serban Titeica.**

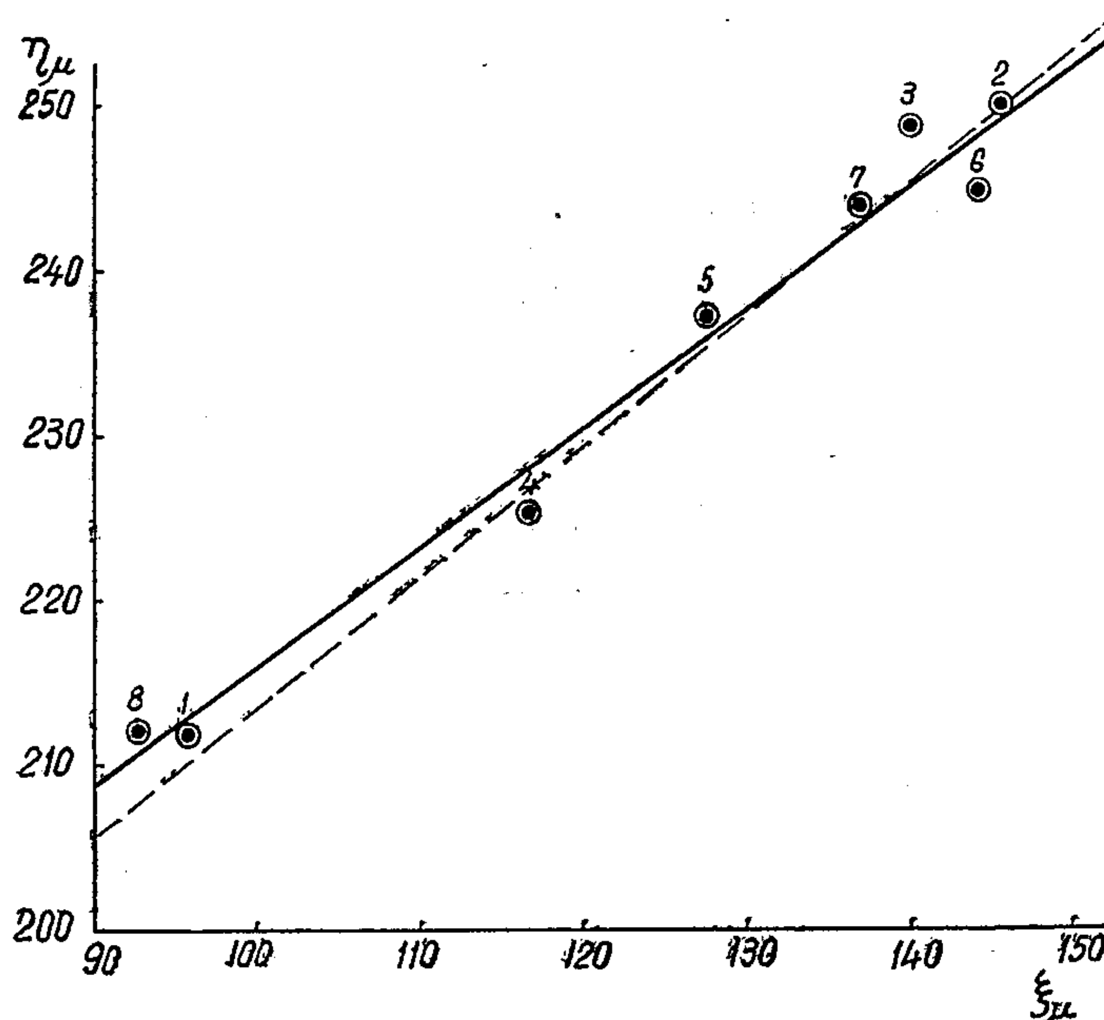
En poursuivant nos recherches antérieures ([1]), un second paquet d'émulsions NIKFI-R, 10 cm × 10 cm × 400 μ a été exposé à un faisceau de mésons π^+, d'énergie initiale 307 MeV, issus pour la plupart de la réaction $p + p \rightarrow \pi + d$ (protons de 680 MeV du synchrocyclotron de l'Institut Unifié de Recherches nucléaires de Doubna), et étudié à l'Institut de Physique atomique de l'Académie de Bucarest.

Le champ visuel du microscope était divisé en huit octants numérotés de 1 à 8, avec la ligne de séparation 8/1 coïncidant avec la direction du faisceau de mésons π^+ incidents. On a enregistré les octants contenant les portions initiales des traces μ et e pour 7526 désintégrations $\pi - \mu - e$ au repos. On n'a choisi que les chaînes contenues entièrement dans une même couche du paquet d'émulsions étudié.

La deuxième colonne du tableau I contient les fréquences normalisées ξ_μ des mésons μ, par octant, c'est-à-dire leur distribution angulaire. Un test χ^2 d'isotropie fournit $P_{\chi^2} \leqslant 10^{-5}$ ce qui démontre une anisotropie marquée, confirmant ainsi la conclusion de notre Note antérieure ([1]).

La troisième colonne du tableau I contient les fréquences normalisées ξ_e des positons, représentant la distribution angulaire des positons par rapport à la direction du faisceau π^+ incident. Cette distribution présente de même une anisotropie prononcée ($P_{\chi^2} = 2.10^{-5}$). Par conséquent, la distribution (μe) résultant par superposition des distributions ($\pi\mu$) et (πe) est forcément anisotrope, elle aussi, quoique le coefficient d'asymétrie avant-arrière des positons par rapport à la direction initiale des μ générateurs soit très voisin de zéro.

Approximons maintenant la distribution des angles $(\pi\mu)$ par les valeurs ξ_μ (constantes pour chaque octant à part) et supposons une distribution des angles (μe) de la forme $1 + a \cos(\mu e)$. On peut alors montrer que si a a la même valeur pour tous les angles $(\pi\mu)$ de la chaîne correspondant à l'angle (μe) étudié, on est conduit à une contradiction flagrante avec les données de notre expérience.



Groupons les 7526 mésons μ suivant les octants contenant la direction d'émission du méson μ de son π générateur. La distribution angulaire (μe) des positons provenant de chacun de ces groupes de mésons μ peut être caractérisée d'une façon objective par des grandeurs η_μ (quatrième colonne du tableau I). Ces grandeurs sont définies comme les sommes des fréquences relatives des positons contenus dans les octants dont la bissectrice est parallèle ou antiparallèle à la bissectrice de l'octant d'émission du μ respectif.

L'existence d'une surprenante corrélation statistique entre η_μ et ξ_μ est illustrée par la figure. Les chiffres marquant chaque point du graphique se rapportent à l'octant μ respectif. Le coefficient de corrélation [2] est

$$r = 0,982$$

et la fonction de Fisher correspondante :

$$z = 2,35 \pm 0,45.$$

La ligne de régression (trait plein sur la figure 1) a été tracée d'après la méthode des moindres carrés.

Une préférence éventuelle des observateurs (bias) pourrait tout au plus affecter les octants 1 et 8 ([3]). La ligne de régression calculée en éliminant ces octants est tracée en pointillé. On voit donc que l'effet de bias n'est pas essentiel de ce point de vue, au moins.

De ces données nous croyons pouvoir conclure que :

1. La distribution des angles $(\pi\mu)$ est anisotrope.

2. La distribution des angles (μe) dépend de l'angle $(\pi\mu)$.

3. Les coefficients d'asymétrie genre avant-arrière (de même que gauche-droite, etc.) ne représentent pas toujours une caractéristique complète d'une éventuelle anisotropie.

4. La direction d'incidence du faisceau π^+ apparaît comme une direction privilégiée dans l'espace. Il paraît donc plausible d'attribuer aux mésons π^+ de ce faisceau une propriété spatiale qui les rend capables d'une polarisation quelconque.

5. Il semble donc plausible d'admettre que les conditions de génération des mésons π^+ doivent jouer un certain rôle dans l'évolution de la chaîne π^+-μ^+-e^+.

Il nous semble aussi qu'une comparaison des résultats donnés par différents expérimentateurs peut être difficilement concluante tant qu'on ne disposera pas des données précises concernant la création des mésons π ainsi que celles relatives aux conditions d'expérience, insuffisamment décrites dans la plupart des travaux respectifs.

(μ, ε).	ζ_μ.	ξ_ε.	η_μ.
1	0,096	0,120	0,212
2	0,146	0,135	0,250
3	0,140	0,132	0,249
4	0,117	0,111	0,225
5	0,128	0,115	0,237
6	0,144	0,133	0,245
7	0,137	0,129	0,244
8	0,093	0,125	0,212

Les conclusions ci-dessus sont indépendantes d'un éventuel effet de bias. Tout de même, cet effet peut jouer un certain rôle dans la distribution $(\pi\mu)$.

Nous voudrions mentionner à cette occasion que des mesures par octants, similaires à celles décrites ci-dessus, entreprises sur notre premier paquet d'émulsions avec un grossissement plus puissant que dans notre première exploration ([1]) a révélé la perte, au cours de cette première opération, d'un certain nombre d'événements dirigés vers l'avant (bias d'ionisation). Néanmoins notre conclusion initiale ([1]) quant à l'anisotropie de la distribution $(\pi\mu)$ n'est pas affectée ($b = -0,128 \pm 0,030$).

Comme nous l'avons déjà mentionné, le coefficient b ne peut caractériser une anisotropie que partiellement. Tout de même, dans ce cas particulier, la valeur de b suffirait en elle-même à montrer l'existence d'une anisotropie

marquée, en absence de bias. Or l'anisotropie des mésons μ de notre premier paquet d'émulsions ne peut être simulée par un effet de bias, car même après élimination des octants 1 et 8 (les seuls dans lesquels cet effet joue un certain rôle) la probabilité d'isotropie P_{χ^2} reste sensiblement inférieure à la valeur correspondant au niveau de confidence usuel de 99 %.

Un exposé détaillé paraîtra ailleurs.

(*) Séance du 9 avril 1958.

(1) H. Hulubei, J. Ausländer, E. Balea, E. Friedländer, S. Titeica et T. Visky, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1037.

(2) A. G. Worthing et J. Geffner, *Treatment of Experimental Data*, New York and London, 1948.

(3) N. P. Bogachev, A. C. Mihul, M. G. Petrasco et V. M. Sidorov, (sous presse).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Déshalogénation magnésienne de la bromo-2α cholestanone-3*. Note (*) de MM. **Max Mousseron, François Winternitz** et **André Crastes de Paulet**.

A notre connaissance la réaction de déshalogénation de Tiffeneau n'a pas encore été appliquée aux α-halogénocétones stéroïdes. Nous avons étudié cette réaction dans le cas de la bromo-2α cholestanone-3; après action du bromure de méthyl- ou de phénylmagnésium, un seul type de cétone peut être isolé, l'éthylone-2α nor-A cholestane ou benzoyl-2α nor-A cholestane.

L'action du bromure de phénylmagnésium sur la bromo-2α cholestanone-3, selon la technique de Newmann (1) nous a conduits à un produit brut d'où par chromatographie sur alumine nous avons pu isoler (par ordre d'élution) : le *phényl-3 cholestène-2* (65 %), F 131-132° (143-144°) (effet chromophorique); analyse : $C_{33}H_{50}$ 447; calculé %, C 88,70; H 11,30; trouvé %, C 88,90; H 11,40; $[\alpha]_D^{25}+65°$ (2); λ_{max} 250 mμ, log ε 4,12; le *benzoyl-2α nor-A cholestane* (20 %), F 142-143°; analyse : $C_{33}H_{50}O$ 463; calculé %, C 85,65; H 10,90; trouvé %, C 85,60; H 10,90; $[\alpha]_D^{19}+6°$, λ_{max} 242 mμ, log ε 4,10 et λ_{max} 277 mμ, log ε 3,04; dinitro-2.4 phénylhydrazone F 185-186°.

Le phényl-3 cholestène-2 a été identifié par comparaison avec un échantillon authentique provenant de la déshydratation par l'éthanol chlorhydrique du phényl-3 β cholestanol-3 α obtenu par action du bromure de phénylmagnésium sur la cholestanone-3 selon Bolt (3).

La structure du benzoyl-2α nor-A cholestane a été déterminée comme suit : l'action du bromure de phénylmagnésium conduit à un diphénylcarbinol identique à celui provenant de la dégradation, selon Barbier-Wieland, sur l'ester méthylique de l'acide nor-A cholestanecarboxylique-2α [*cf.* (4)]. La déshydratation et l'ozonisation aboutissent d'ailleurs à la nor-A cholestanone-2 (5).

Il est à noter que l'action du bromure de phénylmagnésium sur la bromo-2α

cholestanone-3 sans « fusion » donne naissance seulement au benzoyl-2α nor-A cholestane (60 %) et au phényl-3β cholestanol-3α (20 %).

L'action du bromure de méthylmagnésium sur la bromo-2α cholestanone-3, après ébullition dans le benzène, conduit, après séparation chromatographique à : 1° un mélange de carbures (10 %) (pentane) d'où l'on peut isoler à l'état pur le *méthyl*-3 *cholestène*-2 ([6]), ([7]) et plus difficilement un autre

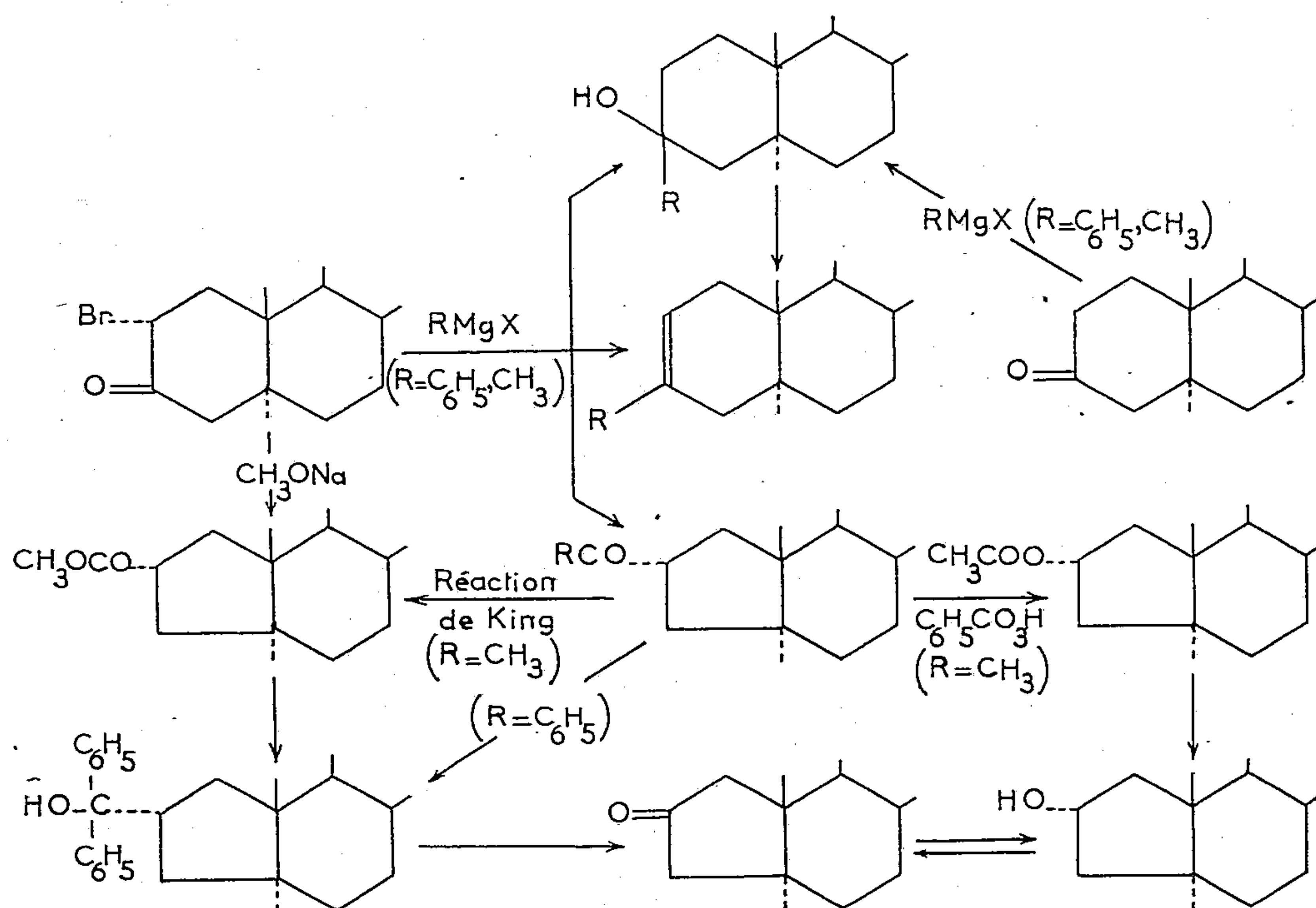


Fig. 1.

carbure F 55-56°, $[\alpha]_D^{25}+58°$ ([6]), ([7]), ce dernier étant probablement un mélange de méthyl-3 cholestène-2 et de méthylène-2 cholestane ([7]); 2° une cétone (40 %) (pentane) correspondant à l'*éthylone*-2α *nor-A cholestane*, F 68-69°, analyse : $C_{28}H_{48}O = 400,5$; calculé %, C 83,90 ; H 12,05 ; trouvé %, C 83,90; H 11,95 ; $[\alpha]_D^{17}+20°$, λ_{max}(—CO—) 5,85 μ; λ_{max}(CH_3—CO—) 7,36 μ et 8,53 μ; dinitro-2.4 phénylhydrazone F 144-145°, et enfin 3° le *méthyl*-3β *cholestanol*-3α (50 %) (éther) F 123-125°, analyse; $C_{28}H_{50}O = 402,5$; calculé %, C 83,50; H 12,50; trouvé %, C 83,10; H 12,70; $[\alpha]_D^{25}+24°$ ([6]), ([7]) avec une faible quantité de son isomère le *méthyl*-3α *cholestanol*-3β, F 145-146°, $[\alpha]_D^{25}+31°$.

Les carbures et les alcools tertiaires ont été identifiés par comparaison avec des produits obtenus par des voies déjà connues.

Quant à l'éthylone-2α nor-A cholestane, il a été dégradé en acide nor-A cholestanecarboxylique-2 par la réaction de King à l'iodure de pyridinium ([8]),

cet acide ayant été déjà obtenu et caractérisé par nous ([4]). De même, l'action de l'acide perbenzoïque, sur l'éthylone-2α nor-A cholestane conduit exclusivement à l'acétoxy-2α nor-A cholestane ([2]) puis, par hydrolyse et oxydation chromique à la nor-A cholestanone-2 ([5]).

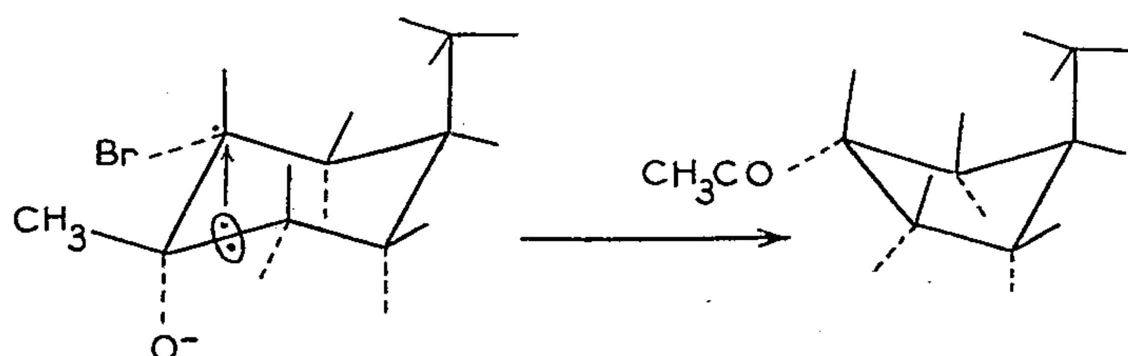


Fig. 2.

Si l'on considère les conclusions de Tiffeneau concernant la déshalogénation magnésienne des halohydrines cis et trans et son interprétation à propos des α-halogénocétones cyclaniques, il y a lieu d'admettre, dans notre cas, que la première étape de la réaction consiste en la formation exclusive d'une méthyl- ou phényl bromhydrine trans alors qu'en série monocyclique il est reconnu que ce sont les halohydrines cis qui se forment d'une façon préférentielle.

Or, la méthyl bromhydrine qu'on peut isoler par action du bromure de méthylmagnésium sur la bromo-2α cholestanone-3, lorsqu'on opère sans fusion (F 165-166°, analyse $C_{28}H_{49}OBr = 481,5$; calculé %, C 69,8 ; H 10,25 ; Br 16,60 ; trouvé %, C 70,6 H 10,45 ; Br 16,15) ; $[\alpha]_D^{26,5} + 28°$) se déshalogène très lentement en milieu alcalin, à froid, conduisant encore à l'éthylone-2α nor-A cholestane, identique à la cétone nor-A isolée après fusion magnésienne, Il ne pourrait donc s'agir d'une halohydrine trans, seules les halohydrines cis étant capables de donner un produit de contraction de cycle par déshalogénation alcaline.

L'étude conformationnelle des halohydrines en question montre que l'on peut envisager les structures possibles (Br/OH) : trans *ee*, trans *aa*, cis *ea* et cis *ae*.

Alors que dans la série alicyclique simple on peut admettre une interconversion cis *ea*-cis *ae*, nous pensons que dans le cas des halohydrines steroïdes étudiées, par suite de la présence du méthyl angulaire une telle interconversion devient impossible. La méthyl-bromhydrine F 165-166° possède donc la structure cis *ea* et dans ces conditions, sous l'action des magnésiens il se produit une transposition conduisant obligatoirement à une cétone avec contraction de cycle :

Il en est de même sous l'action des agents de déshalgénation alcalins.

Notons, que nous n'avons pas pu mettre en évidence la formation de cétones transposées sans raccourcissement de cycle, telle que la méthyl-2 α cholesta-

none-3 ([10]). Il semble y avoir formation exclusive de bromhydrine cis *ea*, la position équatoriale du brome de la bromo-2 cholestanone-3 étant conservée.

(*) Séance du 9 avril 1958.

([1]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 1550.

([2]) Tous les pouvoirs rotatoires sont déterminés sur une solution chloroformique de substance, à une concentration de 1 %.

([3]) *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 56, 1937, p. 1139.

([4]) D. E. Evans, A. Crastes de Paulet, C. W. Schoppe et F. Winternitz, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 1451.

([5]) A. Windaus, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 52, 1919, p. 170.

([6]) D. H. R. Barton, A. Da. S. Campos-Neves et R. C. Cookson, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 3500.

([7]) J. L. Beton, T. G. Halsall, E. R. H. Jones et P. C. Phillips, *ibid.*, 1957, p. 753.

([8]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 894.

([9]) R. E. Marker, O. Kamm, D. M. Jones et L. W. Mixon, *ibid.*, 57, 1937, p. 1363.

([10]) M. Mousseron, F. Winternitz et A. Crastes de Paulet, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1859.

M. **Paul Fallot** remet à l'Académie de la part du Service géologique du Maroc dont il est le Conseiller, la feuille au 1/200 000e *Rich et Boudenib*, dont les auteurs sont Georges Choubert, Gonzague Dubar et Jean Hindermeyer pour la partie méridionale.

M. **Roger Heim** fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage intitulé : *Peuplement végétal des hautes montagnes de l'Afrique du Nord*, par Pierre Quézel, dont M. **Louis Emberger** a écrit la *Préface*.

M. **Alexandre Dauvillier** adresse en hommage à l'Académie son Ouvrage intitulé : *Le volcanisme lunaire et terrestre*.

M. **Ernst Gäumann** adresse une série de tirages à part de ses travaux de phytopathologie.

Les Ouvrages suivants sont présentés :

par M. **Charles Jacob** : *Précis de pétrographie, roches sédimentaires, métamorphiques et éruptives*, par M. Jean Jung;

par M. **Roger Heim** : *Recherches sur les Chrysophycées, morphologie, phylogénie, systématique*, par M. Pierre Bourrelly.

DÉSIGNATIONS.

M. **Francis Perrin** est désigné pour représenter l'Académie au **Colloque international d'Électronique Nucléaire**, organisé par la Société des Radioélectriciens, à Paris, en septembre 1958.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Union internationale des sciences biologiques. Série B (Colloques), n° 23, *Le rôle des techniques biométriques en recherches biologiques;* n° 32, *Premier Symposium sur la spécificité parasitaire des parasites de Vertébrés;*

2° Université de Paris. *Les Conférences du Palais de la Découverte*, Série A, n°s 232, 233 et 234 ; Série D, n°s 53 et 54 ;

3° *Studies on Venturiaceæ on Rosaceous Plants*, par Radha Menon. (Thèse, Zürich);

4° *Weitere Untersuchungen über Veränderungen der Reaktionslage des Birnbaumes (Pirus communis* L.) *gegenüber der Mistel* (*Viscum album L.*), par Roland Scholl. (Thèse, Zürich);

5° *Untersuchungen über die Ascomyceten-Gattung Dothidea Fr.*, par Wolgang Loeffler (Thèse, Zürich);

6° *Über die Cobalmamine einer Mutante von Bacillus megaterium De Bary*, par Marcelle Juillard (Thèse, Zürich);

7° *Über den Einfluss der Fusarinsäure auf den Gaswechsel von Saccharomyces cerevisiæ Hans*, par Pierre Reusser et Stephi Naef-Roth;

8° Institut d'Astrophysique de l'Université de Liège. Observatoire Royal de Belgique. *An atlas of nitrous oxide, methane and ozone infrared absorption bands.* Part II. *Measures and Identifications.* par E. Vigroux, M. Migeotte, L. Neven et J. Swensson;

9° Physikertagung Wiesbaden. *Hauptvorträge der Jahrestagung* 1955 *des verbandes deutscher physikalischer Gesellschaften herausgegeben* von E. Brüche, G. Schubert et L. Waldmann;

10° V. A. Varsanof'eva. *Moskovskoe Obchtchestvo ispytateleï prirody i ego znatchenie v razvitii otetchestvennoï nauki* (La Société des naturalistes de Moscou et son importance dans le développement des sciences de la Patrie);

11° The Japan Society Mechanical Engineers. *Bulletin of JSME.* Vol. I, n° 1.

THÉORIE DES NOMBRES. — *Sur la distribution de certains entiers.* Note (*) de M. **Hubert Delange**, présentée par M. Paul Montel.

Généralisation de résultats antérieurs sur la distribution des entiers assujettis à certaines conditions faisant intervenir des ensembles de nombres premiers.

Dans des travaux précédents ([1]), nous avons étudié la distribution des entiers assujettis à certaines conditions faisant intervenir des ensembles de nombres premiers satisfaisant à une certaine hypothèse (H).

Dans une Note récente, ([2]) nous avons signalé qu'un grand nombre des résultat restent vrais lorsque l'on remplace l'hypothèse (H) par une autre, plus générale et moins artificielle. Nous nous proposons ici d'indiquer comment tous les autres peuvent aussi être généralisés.

Comme dans les travaux cités, nous désignons par $\omega(n)$ le nombre des diviseurs premiers de n et par $\Omega(n)$ le nombre total des facteurs dans la décomposition de n en facteurs premiers. Plus généralement, E étant un ensemble de nombres premiers, nous désignons par $\omega_E(n)$ le nombre des diviseurs premiers de n qui appartiennent à E et par $\Omega_E(n)$ le nombre total des facteurs qui appartiennent à E dans la décomposition de n en facteurs premiers.

E étant toujours un ensemble de nombres premiers, nous désignons par $\mathcal{E}[E]$ l'ensemble des entiers positifs dont tous les diviseurs premiers appartiennent à E.

Par ailleurs, nous disons que E possède une densité égale à α par rapport à l'ensemble de tous les nombres premiers si le rapport du nombre des nombres de E au plus égaux à x au nombre total des nombres premiers au plus égaux à x tend vers α quand x tend vers $+\infty$.

Q est l'ensemble des entiers positifs « quadratfrei ». C est la constante d'Euler.

I. Soit E un ensemble de nombres premiers possédant une densité α positive par rapport à l'ensemble de tous les nombres premiers.

1. E. Wirsing ([3]) a établi que le nombre $N(E, x)$ des nombres de $\mathcal{E}[E]$ au plus égaux à x est équivalent pour x infini à

$$\frac{e^{-\alpha C}}{\Gamma(\alpha)}\frac{x}{\log x}\prod_{\substack{p\in E\\ p\leq x}}\frac{1}{1-\frac{1}{p}}.$$

2. Le nombre des n appartenant à $\mathcal{E}[E]$, au plus égaux à x et satisfaisant à $\omega(n)\equiv r\,(\operatorname{mod} q)$ est équivalent pour x infini à $(1/q)N(E, x)$.

Même résultat en remplaçant $\omega(n)$ par $\Omega(n)$.

3. Le nombre des n appartenant à $\mathcal{E}[E]$, au plus égaux à x et satisfaisant à $\omega(n)\equiv r\,(\operatorname{mod} q)$ et $\Omega(n)\equiv r'\,(\operatorname{mod} q')$, avec $(q, q')=1$, est équivalent pour x infini à $(1/qq')N(E, x)$.

4. $N^*(E, x)$ étant le nombre des nombres de $Q \cap \mathcal{E}[E]$ au plus égaux à x, on a pour x infini

$$N^*(E, x) \sim \frac{e^{-\alpha C}}{\Gamma(\alpha)} \frac{x}{\log x} \prod_{\substack{p \in E \\ p \leq x}} \left(1 + \frac{1}{p}\right) \sim N(E, x) \prod_{p \in E} \left(1 - \frac{1}{p^2}\right).$$

5. Le nombre des n appartenant à $Q \cap \mathcal{E}[E]$, au plus égaux à x et satisfaisant à $\omega(n) \equiv r (\bmod q)$ est équivalent pour x infini à $(1/q) N^*(E, x)$.

6. Le nombre des n appartenant à $\mathcal{E}[E]$, au plus égaux à x et satisfaisant à $\omega(n) = q \geq 1$ est équivalent pour x infini à

$$\alpha^q \frac{x (\log \log x)^{q-1}}{(q-1)! \log x}.$$

Même résultat en remplaçant la condition $\omega(n) = q$ par $\Omega(n) = q$ ou $\mathcal{E}[E]$ par $Q \cap \mathcal{E}[E]$ ([4]).

7. Si $q \geq 2$ et $r \geq 1$, le nombre des n appartenant à $\mathcal{E}[E]$, au plus égaux à x et satisfaisant à $\omega(n) = q$ et $\Omega(n) = q + r$ est équivalent pour x infini à

$$S_r \frac{\alpha^{q-1}}{(q-2)!} \frac{x (\log \log x)^{q-2}}{\log x}, \qquad \text{où} \quad S_r = \sum_{p \in E} \frac{1}{p^{r+1}}.$$

8. Si $q \geq 2$, le nombre des n appartenant à $\mathcal{E}[E]$, au plus égaux à x et satisfaisant à $\omega(n) = q$, mais non « quadratfrei », est équivalent pour x infini à

$$S \frac{\alpha^{q-1}}{(q-2)!} \frac{x (\log \log x)^{q-2}}{\log x}, \qquad \text{où} \quad S = \sum_{p \in E} \frac{1}{p(p-1)} = \sum_{1}^{+\infty} S_r.$$

9. Soit $\nu_q(E, x)$ le nombre des n positifs et $\leq x$ tels que $\omega_E(n) = q$.
Si $\alpha < 1$, on a quand x tend vers $+\infty$,

$$\nu_q(E, x) \sim \frac{e^{\alpha C}}{\Gamma(1-\alpha)} x \left\{ \prod_{\substack{p \in E \\ p \leq x}} \left(1 - \frac{1}{p}\right) \right\} \frac{\alpha^q (\log \log x)^q}{q!}.$$

Si $\alpha = 1$ et $\sum_{p \notin E} (\log p / p) < +\infty$, et si $q \geq 1$, on a

$$\nu_q(E, x) \sim \left\{ \prod_{p \notin E} \frac{1}{1 - \frac{1}{p}} \right\} \frac{x (\log \log x)^{q-1}}{(q-1)! \log x}.$$

Dans les deux cas, le nombre des n positifs et $\leq x$ tels que $\Omega_E(n) = q$, ou bien tels que $\omega_E(n) = \Omega_E(n) = q$, est équivalent à $\nu_q(E, x)$, et le nombre $\nu_q^*(E, x)$ des n positifs « quadratfrei » au plus égaux à x et tels que $\omega_E(n) = q$ est équivalent pour x infini à $\nu_q(E, x) \prod_{p \notin E} (1 - 1/p^2)$.

10. Le nombre des n positifs et $\leq x$ tels que $\omega_E(n) = q$ et $\Omega_E(n) = q + r$,

avec $r > 0$, est équivalent pour x infini à $S_r \nu_{q-1}(E, x)$ pour $q \geqq 1$ si $\alpha < 1$, et pour $q \geqq 2$ si $\alpha = 1$ et $\sum_{p \notin E} (\log p/p) < +\infty$.

II. Soient maintenant E_1 et E_2 deux ensembles de nombres premiers sans élément commun et possédant respectivement les densités α et β par rapport à l'ensemble de tous les nombres premiers.

Soient $f(n) = \omega_{E_1}(n)$ ou $\Omega_{E_1}(n)$ et $g(n) = \omega_{E_2}(n)$ ou $\Omega_{E_2}(n)$.

1. Supposons α et $\beta > 0$ et soit $\nu_{q,q'}(f, g, x)$ le nombre des n positifs et $\leqq x$ tels que $f(n) = q$ et $g(n) = q'$.

Si $\alpha + \beta < 1$, on a quand x tend vers $+\infty$,

$$\nu_{q,q'}(f, g, x) \sim \frac{e^{(\alpha+\beta)C}}{\Gamma(1-\alpha-\beta)}\, x \left\{ \prod_{\substack{p \in E_1 \cup E_2 \\ p \leqq x}} \left(1 - \frac{1}{p}\right) \right\} \frac{\alpha^q \beta^{q'}}{q!\, q'!} (\log\log x)^{q+q'}.$$

Si $\alpha + \beta = 1$ et $\sum_{p \notin E_1 \cup E_2} \log p/p < +\infty$, et si $q + q' \geqq 1$, on a

$$\nu_{q,q'}(f, g, x) \sim \left\{ \prod_{p \notin E_1 \cup E_2} \frac{1}{1 - \frac{1}{p}} \right\} \frac{\alpha^q \beta^{q'}}{q!\, q'!} (q + q') \frac{x (\log\log x)^{q+q'-1}}{\log x}.$$

Dans les deux cas, le nombre des n positifs « quadratfrei » $\leqq x$ et tels que $f(n) = q$ et $g(n) = q'$ est équivalent pour x infini à

$$\nu_{q,q'}(f, g, x) \prod_{p \notin E_1 \cup E_2} \left(1 - \frac{1}{p^2}\right).$$

2. Supposons maintenant $0 < \alpha < 1$, et $\beta > 0$ ou $\beta = 0$ et $\sum_{p \in E_2} (1/p) = +\infty$.

Alors le nombre des n positifs et $\leqq x$ tels que $f(n) = q$ et $g(n) \equiv l \pmod{k}$ est équivalent pour x infini à $(1/k)\nu_q(E, x)$, et le nombre des n satisfaisant aux mêmes conditions et en outre « quadratfrei » est équivalent à $(1/k)\nu_q^*(E, x)$.

(*) Séance du 9 avril 1958.

(1) *Ann. scient. Éc. Norm. Sup.*, (3), 73, 1956, p. 15-74; *Colloque sur la Théorie des nombres*, Bruxelles, 19, 20 et 21 décembre 1955, p. 147-161; *Illinois J. Math.*, 1958.

(2) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 514.

(3) *Archiv der Mathematik*, 7, 1956, p. 263-272.

(4) Le cas de $\Omega(n) = q$ a été traité par B. Hornfeck (*Monatsh. Math.*, 60, 1956, p. 96-109).

TOPOLOGIE. — *Rapports entre calculs propositionnels modaux et topologie impliqués par certaines extensions de la méthode des tableaux sémantiques. Système S4 de Lewis.* Note (*) de M. **Marcel Guillaume**, présentée par M. Paul Montel.

Après la définition — parallèle à celle de la Note sur le système de Feys-von Wrigth — de tableaux sémantiques pour le système *S4*, un raisonnement analogue conduit à de nouvelles précisions sur les rapports entre le système *S4* et certaines familles d'espaces topologiques.

Envisageons le système $S4$ de C. I. Lewis [1], retrouvé par G. H. von Wright sous le nom de « système M' », sous cette dernière forme [2], aux mêmes conventions près que précédemment. Appelons *anneau à adhérence* un anneau B à semi-adhérence dont la semi-adhérence C est une *adhérence*, c'est-à-dire vérifie (A 1) $CCx = Cx$ pour tout $x \in B$; l'emploi de cette axiomatique rend quasitrivial le résultat suivant, dû à Tarski et McKinsey [3] :

THÉORÈME 5. — *Si la formule f est S4-demontrable, on a* $\varphi(f) = 1$, *quels que soient l'anneau à adhérence* B *et le préhomorphisme* φ *de* F *dans* B.

Une conséquence $P \vdash Q$ sera *S4-exacte* si toute *S4-valuation* (M-valuation prenant la valeur 1 pour toute formule $S4$-démontrable) égale à 1 pour toute $f \in P$ prend cette valeur pour au moins une formule de Q. Cela est toujours trivialement le cas quand $P \vdash Q$ est *close*; et $f \in F$ est $S4$-démontrable, si et seulement si $\emptyset \vdash f$ est $S4$-exacte.

Si R est un ensemble de formules, soit MR l'ensemble des formules Mf, où $f \in R$. Étant donné une conséquence $P \vdash Q$, le *chaînon de S4-résolution* de $P \vdash Q$ sera l'ensemble *ordonné* se composant de $P \vdash Q$, premier élément, et des conséquences $f \vdash M(Q^*)$, où $f \in P^*$, éléments maximaux. Si le chaînon de $S4$-résolution de $P \vdash Q$ se réduit à $P \vdash Q$, ou si $P \vdash Q$ est close, on dira que $P \vdash Q$ est *S4-résolue*.

Si E est un ensemble ordonné, l'application G qui, à $A \subset E$, fait correspondre l'ensemble GA des éléments de E qui minorent au moins un élément de A, est une *adhérence* de $\mathfrak{P}(E)$ dans lui-même. Un ensemble sera dit *de type* γ, s'il est muni d'un *ordre* pour lequel : 1° il a un *premier* élément; 2° l'ensemble des minorants de *chacun* de ses éléments est ordinalement isomorphe à une partie *finie* de l'ensemble des entiers naturels, et 3° *chacun* de ses élément a un chaînon de succession *fini*; un *espace topologique de type* γ sera un ensemble de type γ *muni de la topologie dont l'adhérence est* G.

Pour toute $P \vdash Q$, il existe au moins un *arbre de S4-résolution* de $P \vdash Q$: un ensemble maximal *d'occurrences* de conséquences, de type γ, dont le premier élément est une occurrence de $P \vdash Q$, et dont tout élément non maximal est une occurrence d'une conséquence $P' \vdash Q'$ non $S4$-résolue et a pour chaînon de succession, si $P' \vdash Q'$ n'est pas saturée, un des chaînons de saturation de $P' \vdash Q'$, et si $P' \vdash Q'$ est saturée, le chaînon de $S4$-résolution de $P' \vdash Q'$. D'un tel ensemble E, une partie A sera *démonstrative* (resp. *constructive*) si : 1° A contient le premier élément de E; 2° lorsque A contient une occurrence Γ d'une conséquence $P' \vdash Q'$ saturée et non $S4$-résolue (resp. non saturée), A contient *exactement deux* éléments du chaînon de succession de Γ dans E, et 3° pour toute autre $\Gamma \in A$, A contient le chaînon de succession de Γ dans E; le *tableau sémantique* T de E sera l'ensemble (jamais vide) des occurrences de conséquences *saturées* de E, *muni de l'ordre induit;* une partie *démonstrative* (resp. *constructive*) de T sera la trace (jamais vide) d'une partie de même nom de E sur T; l'intersection d'une partie démonstrative de T et d'une partie

constructive de T est toujours une branche de T. Un ensemble d'occurrences de conséquences saturées sera un *S4-tableau sémantique réduit* [4] (*S4*-tsr), s'il est le tableau sémantique d'un arbre de *S4*-résolution ; il sera *clos* s'il possède une partie *démonstrative* dont *toutes les branches* comportent une occurrence d'une conséquence *close* (qui en est alors un élément nécessairement maximal). Une espèce de « descente infinie » mène encore sans difficulté au

THÉORÈME 6. — *Si* $P \vdash Q$ *possède* un *S4-tsr* clos, *elle est S4*-exacte [5].

Pour qu'un *S4*-tsr *ne soit pas* clos, il faut et il suffit qu'il possède une partie *constructive* A dont *aucun* élément ne soit une occurrence d'une conséquence *close*. Mais alors, A est un *espace topologique de type* γ; étant donné $\Gamma \in A$, soit $\omega(\Gamma)$ la conséquence $\omega'(\Gamma) \vdash \omega''(\Gamma)$ dont Γ est une occurrence : $\omega(A)$ est un ensemble *fini;* soit ψ le préhomorphisme de F dans $\mathfrak{P}(A)$ [6] tel que si a est une variable propositionnelle, $\Gamma \in \psi(a)$ si et seulement si $a \in \omega'(\Gamma)$: pour toute $\Gamma \in A$, on a $\omega'(\Gamma) \subset \overset{-1}{\psi}(\Gamma)$ et $\omega''(\Gamma) \cap \overset{-1}{\psi}(\Gamma) = \emptyset$; en d'autres termes, on a, pour toute $P' \vdash Q' \in \omega(A)$: $P' \subset \overset{-1}{\psi'}(P' \vdash Q')$ et $Q' \cap \overset{-1}{\psi'}(P' \vdash Q') = \emptyset$, où $\psi' = \omega \circ \psi$. De là résulte, *via* le théorème 5, que la *fonction caractéristique* de $\overset{-1}{\psi}(\Gamma_0) = \overset{-1}{\psi'}(\omega')(\Gamma_0) \vdash \omega''(\Gamma_0))(\Gamma_0$ premier élément de A) est une *S4-valuation* χ pour laquelle $\chi(P) = \{1\}$ et $\chi(Q) = \{0\}$. D'où les

THÉORÈME 7. — *Si* $P \vdash Q$ *a un S4-tsr* non *clos, elle* n'est pas *S4-exacte,* et

THÉORÈME 8. — *Pour que la formule f soit S4-démontrable, il faut* et il suffit *qu'on ait* $\varphi(f) = E$, *quels que soient l'espace topologique* de type γ E *et le préhomomorphisme* φ *de* F *dans* $\mathfrak{P}(E)$.

De théorèmes établis naguère par Mc Kinsey résulte la même propriété pour les espaces topologiques *accessibles* [7], ainsi que pour les espaces topologiques *finis* [8] : la considération de $\omega(A)$, lorsque, ce qu'il est loisible de supposer, A est telle que toutes les occurrences d'une même conséquence y ont le même chaînon de succession, ramène à ce dernier résultat, en le renforçant même quelque peu, puisque ω transpose alors dans $\omega(A)$ les structures de A. Disons *de type* γ' tout ensemble E *fini* et muni d'un *préordre* avec *premier* [9] élément; l'application G' qui, à $A' \subset E$, fait correspondre l'ensemble $G'A'$ des $x \in E$ minorant [9] au moins un $y \in A'$, est encore une *adhérence* : un *espace topologique de type* γ' sera un ensemble de type γ' *muni de la topologie dont l'adhérence est* G' ; alors, $\omega(A)$ muni de la relation « $\overset{-1}{\omega}(P' \vdash Q') \cap G \circ \overset{-1}{\omega}(P'' \vdash Q'') \neq \emptyset$ », qui se trouve être un *préordre*, est un *espace topologique de type* γ' ; on a $G' = \omega \circ G$ et $\psi'(Mf) = G'\psi'(f)$ pour toute $f \in F : \psi'$ est un préhomomorphisme de F dans $\mathfrak{P}(\omega(A))$. D'où le

THÉORÈME 9. — *Pour que la formule f soit S4-démontrable, il faut* et il suffit *qu'on ait* $\varphi(f) = E$, *quels que soient l'espace topologique* de type γ' E *et le préhomomorphisme* φ *de* F *dans* $\mathfrak{P}(E)$.

(*) Séance du 9 avril 1958.

(1) G. I. Lewis, *A Survey of Symbolic Logic*, Berkeley, Calif., 1918.

(2) Notations, alphabet, définition de la formule, axiomatique des pages 84 et 85 de G. H. von Wright, *loc. cit.* L'équivalence des deux axiomatiques est établie à la fin de ce même Ouvrage.

(3) A. Tarski et J. C. C. McKinsey, *Ann. Math.*, 45, 1944, p. 141-191.

(4) La notion de *S4*-tsr étant à *S4* ce que la notion de *M*-tsr est à la logique *t*, appelle la même remarque que celle-ci.

(5) Les théorèmes 6 et 7 recoupent des résultats correspondants pour le calcul $S4_*$ (« calcul de conséquences » pour le système *S4*) de S. Kanger, *loc. cit.*, dont les règles, équivalentes à celles de saturation et de *S4*-résolution, sont employées différemment; les théorèmes 8 et 9, par contre, sont intrinsèquement liés à la notion de *S4*- tsr ici définie.

(6) Tel, donc, que $\psi(Mf)=G\psi(f)$ pour toute $f\in F$.

(7) J. C. C. Mc Kinsey, *J. Symb. Log.*, 5, 1940, p. 117-134; *cf.* th., 21, p. 134.

(8) J. C. C. Mc Kinsey, *loc. cit.*, th. 16, p. 131.

(9) Par extension, aux préordres, de la terminologie relative aux ordres.

CALCUL NUMÉRIQUE. — *Intégration graphique de l'inverse d'une fonction.* Note (*) de M. **Jean E. Plainevaux**, transmise par M. Frans-H. van den Dungen.

Intégration graphique de l'inverse d'une fonction en coordonnées cartésiennes. Méthodes conduisant à des erreurs du troisième et du cinquième ordre. Cas de l'intégrale généralisée, la fonction devenant infinie à une borne d'intégration.

Les axes coordonnés utilisés sont orthogonaux bien que cette disposition ne soit pas indispensable.

La courbe $g=g(x)$ est tracée (*fig.* 1) dans le système d'axes Oxg; on désire calculer graphiquement l'intégrale :

$$y=\int \frac{dx}{g(x)}$$

prenant la valeur y_0 pour $x=x_0$. Plaçons le point A_0 de coordonnées x_0, $g(x_0)$ et attribuons-lui la cote y_0. On se propose de coter les points de la courbe $g(x)$ de telle manière qu'à l'aplomb d'une valeur de x soit inscrit sur la courbe la cote représentant la valeur de l'intégrale.

Donnons-nous un accroissement k de l'intégrale y qui prend dès lors la valeur $y_1=y_0+k$. A cet accroissement correspond un accroissement h cherché, de la variable x qui prend la valeur $x_1=x_0+h$. On a

$$(1)\qquad x_1-x_0=h=k\left(\frac{dx}{dy}\right)_0+\frac{k^2}{2!}\left(\frac{d^2x}{dy^2}\right)_0+\frac{k^3}{3!}\left(\frac{d^3x}{dy^3}\right)_0+\frac{k^4}{4!}\left(\frac{d^4x}{dy^4}\right)_0+\ldots,$$

les dérivées étant écrites en x_0 et pouvant d'ailleurs s'exprimer en fonction de $g(x)$ et de ses dérivées par rapport à x.

D'autre part, $(dx/dy)_{x_1}$ se développe suivant :

$$(2)\qquad \left(\frac{dx}{dy}\right)_1=g(x_1)=\left(\frac{dx}{dy}\right)_0+k\left(\frac{d^2x}{dy^2}\right)_0+\frac{k^2}{2!}\left(\frac{d^3x}{dy^3}\right)_0+\frac{k^3}{3!}\left(\frac{d^4x}{dy^4}\right)_0+\ldots.$$

Multipliant (2) par $k/2$ et soustrayant de (1), on obtient

$$x_1 - x_0 = h = \frac{k}{2}\left[\left(\frac{dx}{dy}\right)_0 + \left(\frac{dx}{dy}\right)_1\right] - \frac{k^3}{12}\left(\frac{d^3x}{dy^3}\right)_0 - \frac{k^4}{24}\left(\frac{d^4x}{dy^4}\right)_0 - \dots$$

Dans cette expression, négligeons les termes à partir du troisième ordre en k; on obtient ainsi une valeur approchée de x_1 désignée par x_1^* :

$$x_1^* - x_0 = \frac{k}{2}[g_0 + g_1^*], \tag{3}$$

en notant g_1^* la valeur de $g(x) = dx/dy$ au point x_1^*.

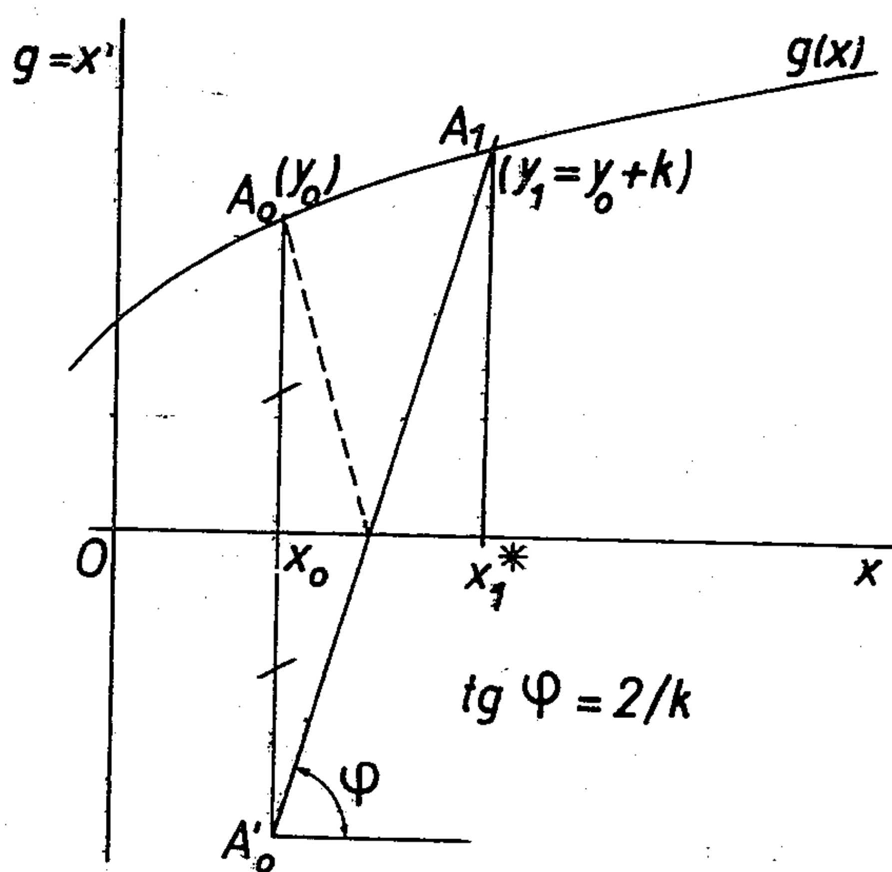


Fig. 1.

La relation (3) montre qu'on obtient le point A_1 dont l'abscisse vaut x_1^*, à la rencontre de la courbe $g(x)$ et de la droite de pente $2/k$ menée par A'_0 symétrique de A_0 par rapport à l'axe Ox. A partir de ce point A_1 auquel on attribue la cote $y_1 = y_0 + k$, on recommence les opérations graphiques.

On condense les constructions en menant par A_0 une droite de pente $-2/k$ jusqu'au point de rencontre avec l'axe Ox et en menant par ce point une droite de pente $2/k$ pour obtenir A_1 sur $g(x)$.

En construisant A_1 comme il vient d'être dit, on commet une erreur $\varepsilon = h^* - h$ avec $h^* = x_1^* - x_0$, dont la partie principale est du troisième ordre, l'infiniment petit principal étant k

$$\varepsilon = h^* - h = \frac{k^3}{12}\left(\frac{d^3x}{dy^3}\right)_0 = \frac{k^3}{12}[gg'^2 + g^2g'']_0.$$

La méthode se perfectionne comme suit : recommençons les opérations à partir de A_1 en opérant avec le même accroissement k; on obtient un point A_2

dont on désigne l'abscisse par x_2^*. Ensuite, à partir de A_0, construisons par la même méthode, le point A'_2 en opérant directement à l'intervention d'un accroissement $2k$ de l'intégrale; soit x_2^{**} l'abscisse de ce point. Le calcul montre qu'en choisissant pour valeur améliorée de l'abscisse

$$x_{2c} = x_2^* + \frac{1}{3}(x_2^* - x_2^{**}),$$

l'erreur est réduite au cinquième ordre.

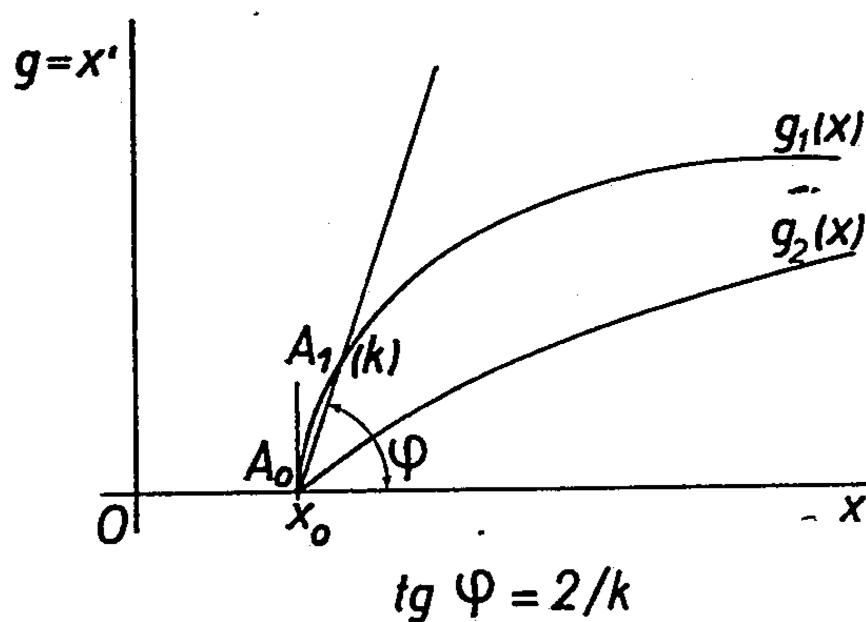


Fig. 2.

Cas de l'intégrale généralisée. — C'est ce qui se passe lorsque $g(x)$ s'annule en un point. Nous plaçons ce point à la borne inférieure d'intégration que nous désignons par x_0 (*fig.* 2). Si l'on mène par le point A_0 correspondant, une droite de pente $2/k$, cette droite ne rencontre une deuxième fois la courbe $g(x)$ — quand on choisit k très petit — que si la tangente à la courbe en A_0 est verticale. C'est la condition de convergence de l'intégrale. A la figure 2, la courbe $g_1(x)$ conduit à une intégrale convergente; il n'en est pas de même pour $g_2(x)$. Ayant attaché la valeur $y = 0$ au point A_0, on obtient A_1 où la valeur de l'intégrale est k. La suite des opérations d'intégration graphique est inchangée.

Essayant la méthode sur des fonctions connues, nous avons obtenu des précisions meilleures que le centième. A égalité de format de dessin, la méthode nous a donné des précisions de deux à quatre fois supérieures à la méthode des orthopôles de Grammel ([1]) qui est la seule à permettre le calcul des intégrales généralisées. Ce dernier procédé est d'ailleurs, en général, plus lent, car il nécessite le passage aux coordonnées polaires et le début de l'intégration par un point situé à l'infini.

(*) Séance du 9 avril 1958.

([1]) R. Grammel, *Ingenieur Archiv.*, 10, 1939, p. 395-411.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur l'intégration de certaines fonctions caractéristiques simples ou composées.* Note de M. **Pierre Rosenstiehl**, présentée par M. Jean Leray.

Lorsque la fonction de répartition $F(x)$ d'une variable aléatoire positive X est telle que $\int_0^\infty dF(x)/x^n < \infty$, la valeur probable de $1/X^n$ où n est un entier, existe et peut toujours se déduire directement par une intégration convenable de la fonction caractéristique relative à X sans qu'il soit nécessaire de connaître la fonction de répartition de $1/X^n$. Le procédé est étendu au cas de plusieurs dimensions.

1. Soit une variable aléatoire réelle, toujours positive, X, de fonction de répartition $F(x)$, et de fonction caractéristique $\varphi(t)$.

Nous poserons

$$m(t) = \varphi(-it) = \int_0^{+\infty} e^{tx}\,dF(x). \tag{1}$$

On sait que, si $E(X^p) < \infty$, ce moment est la valeur à l'origine de la $p^{\text{ième}}$ dérivée de $m(t)$.

Nous allons voir l'utilité de l'intégration faite à partir de $-\infty$. On a

$$I^{(1)}(u) = \int_{-\infty}^{u} m(t)\,dt = \int_0^\infty \left[\int_{-\infty}^{u} e^{tx}\,dt\right] dF(x) = \int_0^\infty e^{ux}\frac{dF(x)}{x}. \tag{2}$$

Puisque $X > 0$,

$$|I^{(1)}(u)| \leqq \int_0^\infty \frac{dF(x)}{x} = E\left\{\frac{1}{X}\right\}.$$

Si donc $E\{1/X\} < \infty$, l'intégrale $I^{(1)}(u)$ est absolument et uniformément convergente pour $u \leqq 0$, et l'on remarque que

$$I^{(1)}(u) = E\left\{\frac{1}{X}\right\}. \tag{3}$$

Considérons, plus généralement, l'intégrale multiple

$$I^{(p)}(0) = \int_{-\infty}^{u} \int_{-\infty}^{u_{p-1}} \int_{-\infty}^{u_1} m(t)\,dt\,du_1\ldots du_{p-1}. \tag{4}$$

Un calcul analogue au précédent donne

$$I^{(p)}(u) = \int_0^{+\infty} e^{ux}\frac{dF(x)}{x^p}. \tag{5}$$

Si $E\{1/X^p\} = \int_0^\infty dF(x)/x^p$ a un sens, la somme (5) est uniformément et absolument convergente pour $u \leqq 0$, et l'on remarque que

$$I^{(p)}(0) = E\left\{\frac{1}{X^p}\right\}. \tag{6}$$

Donc :

Pour une variable aléatoire positive X, *de fonction de répartition* $F(x)$ *et de fonction caractéristique* $\varphi(t)$, *si la valeur probable d'une puissance de* X, *d'exposant entier négatif* $-p$, *est finie, elle s'obtient en intégrant* p *fois, de* $-\infty$ *à* o, *la fonction* $m(t)=\varphi(-it)$. *Si cette valeur probable n'existe pas, la formule* (6) *donne* $\infty=\infty$.

Application. — Si X a une densité de probabilité $f(x;\theta)=\theta e^{-\theta x}(x\geqq 0)$,

$$\varphi_x(t)=\frac{\theta}{\theta-it} \quad \text{et} \quad m_x(t)=\frac{\theta}{\theta-t}.$$

Nous savons que, pour un échantillon de grandeur n, de valeur moyenne vraie $\bar{x}$, la valeur la plus probable de θ est $\hat{\theta}=1/\bar{x}$. Nous constaterons le « biais » de cette estimation en comparant θ et $E\{\hat{\theta}\}=E\{1/\bar{x}\}$. Nous savons que

$$m_{\bar{x}}(t)=\left[m_x\left(\frac{t}{n}\right)\right]^n=(n\theta)^n(n\theta-t)^{-n} \quad (^1),$$

donc

$$E\left\{\frac{1}{\bar{x}}\right\}=\int_{-\infty}^{0} m_{\bar{x}}(t)\,dt=(n\theta)^n\left[\frac{(n\theta-t)^{1-n}}{n-1}\right]_{t=0}^{\infty}=\frac{n}{n-1}\theta,$$

d'où nous concluons que $\hat{\theta}$ est une estimation « biaisée ».

Plus généralement, si

(7) $$f(x)=\frac{1}{\alpha!\,\beta^{\alpha+1}}x^{\alpha}e^{-\frac{x}{\beta}} \quad (x>0, \quad \alpha>-1, \quad \beta>0),$$

on a

$$\varphi(t)=(1-\beta it)^{-\alpha-1}, \quad \text{donc} \quad m(t)=(1-\beta t)^{-\alpha-1}.$$

Les intégrales successives $I^{(p)}(0)$ sont :

$$E\left\{\frac{1}{X}\right\}=\frac{1}{\alpha\beta}, \quad \text{avec} \quad \alpha>0,$$

$$E\left\{\frac{1}{X^2}\right\}=\frac{1}{\alpha(\alpha-1)\beta^2}, \quad \text{avec} \quad \alpha>1,$$

et plus généralement

(8) $$E\left\{\frac{1}{X^p}\right\}=\frac{1}{\alpha(\alpha-1)\ldots(\alpha-n+1)\beta^n}, \quad \text{avec} \quad \alpha>p-1.$$

Donc, la variable aléatoire X ayant une densité de probabilité de la forme (7), pour α donné, la valeur probable de X^{-p} est fournie par la formule (8) pour tout entier p tel que $p<\alpha+1$.

2. Extension au cas d'une variable aléatoire a plusieurs dimensions. — Le procédé d'intégration s'étend aisément à une loi de probabilité multiple. Si les X_i sont n variables aléatoires, indépendantes ou non, de même fonction carac-

téristique $\varphi(t_1, \ldots, t_i \ldots, t_n)$, la valeur probable de $\prod_{i=1}^{n} (X_i)^{p_i}$, si elle existe, s'obtient par une série de dérivations ou d'intégrations successives de $m(t_1, \ldots, t_i, \ldots, t_n) = \varphi(-it_1, \ldots, -it_i, \ldots, -it_n)$, selon que les exposants entiers p_i sont positifs ou négatifs.

Nous nous bornerons au cas de deux variables X et Y de densité $f(X, Y)$. Si $m(t_1, t_2) = \mathrm{E}\{e^{t_1 X + t_2 Y}\}$,

$$\int_{-\infty}^{0} \left[\frac{dm(t_1, t_2)}{dt_2}\right]_{t_2=0} dt_1 = \int_{-\infty}^{0} \left[\int_0^{\infty} \int_0^{\infty} f(x, y) y e^{t_1 x} dx\, dy\right] dt_1$$
$$= \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \frac{y}{x} f(x, y)\, dx\, dy.$$

donc

$$\int_{-\infty}^{0} \left[\frac{dm(t_1, t_2)}{dt_2}\right]_{t_2=0} dt_1 = \mathrm{E}\left\{\frac{Y}{X}\right\}, \quad \text{si cette valeur probable existe.}$$

Application. — Considérons la variable aléatoire $F = nU/mV$ où U et V sont indépendants, et distribués suivant la loi du χ^2, avec respectivement m et n degrés de liberté. La fonction caractéristique de la loi jointe de U et V est

$$\varphi(t_1, t_2) = (1 - 2it_1)^{-\frac{m}{2}} (1 - 2it_2)^{-\frac{n}{2}}.$$

Si $n > 2$, on en déduit

$$\mathrm{E}\left\{\frac{U}{V}\right\} = \left[\frac{d}{dt_1}(1 - 2t_1)^{-\frac{m}{2}}\right]_{t_1=0} \int_{-\infty}^{0} (1 - 2t_2)^{-\frac{n}{2}} dt_2 = \frac{m}{n-2},$$

c'est-à-dire

$$\mathrm{E}(F) = \frac{n}{n-2}.$$

On voit donc que la variance de la distribution de Student à n degrés de liberté ($n > 2$), est $n/(n-2)$.

(1) ALEXANDER MC FARLANE MOOD, *Introduction to the theory of statistics*, Mc Graw-Hill, 1950, p. 146, n° 28.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur les processus vectoriels minimaux de rang maximal.* Note de M. **PESI MASANI**, transmise par M. Joseph Kampé de Fériet.

Nous donnons un résumé de notre extension aux processus stochastiques vectoriels stationnaires du théorème de Kolmogorov (1) sur un processus scalaire ayant une distribution spectrale dont l'inverse de la dérivée est sommable.

Nous conservons les notations et la terminologie des Notes précédentes (2), (3) et (4), notées I, A et B respectivement, dans la suite. Nous appelons un

processus stochastique (P. S.) stationnaire vectoriel $(\mathfrak{f}_n)_{-\infty}^{+\infty}$ *minimal*, si $\mathfrak{f}_n \notin \mathfrak{M}'_n$, où $\mathfrak{M}'_n$ est le sous-espace de $\mathfrak{M}_\infty$ engendré par tous les $\mathfrak{f}_k$ tels que $k \neq n$. Soit

$$(1) \qquad \varphi_n = \mathfrak{f}_n - (\mathfrak{f}_n \mid \mathfrak{M}'_n) \neq 0,$$

où $(\mathfrak{f}_n \mathfrak{M}'_n)$ est la projection orthogonale de $\mathfrak{f}_n$ sur $\mathfrak{M}'_n$. Puisque le processus est stationnaire, *cf.* A(1.1), nous avons $(\varphi_n, \varphi_n) = (\varphi_0, \varphi_0)$.

Nous appelons $(\mathfrak{f}_n)_{-\infty}^{+\infty}$ *minimal et de rang maximal* si la matrice (φ_0, φ_0) est définie positive. Dans ce cas

$$(2) \qquad \psi_n = (\varphi_0, \varphi_0)^{-1} \varphi_n$$

s'appelle *l'innovation normalisée bilatérale* de $\mathfrak{f}_n$. D'après (2) il s'ensuit que les suites $(\psi_n)_{-\infty}^{+\infty}$, $(\mathfrak{f}_n)_{-\infty}^{+\infty}$ sont *biorthogonales*, c'est-à-dire que

$$(3) \qquad (\psi_m, \mathfrak{f}_n) = \delta_{mn} \mathbf{I}.$$

D'autre part, un P. S. minimal et de rang maximal est non determiné et de rang maximal (*cf.* I, § 6); donc par A(2.5) nous pouvons obtenir

$$\psi_n = \sum_{k=0}^{\infty} \mathbf{D}_k \mathbf{h}_{n+k},$$

où $\mathbf{D}_k$ est le $k^{\text{ième}}$ coefficient de Taylor de l'inverse $\Phi^{-1}(z)$, $|z| < 1$, de la fonction génératrice, et $\mathbf{h}_n$ est l'innovation normalisée (ordinaire). Puisque $(\mathbf{h}_m, \mathbf{h}_n) = \delta_{mn} \mathbf{I}$, il s'ensuit que $\sum_0^\infty$ trace $(\mathbf{D}_k \mathbf{D}_k^*) < \infty$. De cette manière nous obtenons le

THÉORÈME 4. — *Si le P. S. $(\mathfrak{f}_n)_{-\infty}^{+\infty}$ est minimal et de rang maximal, la réciproque Φ^{-1} de sa fonction génératrice appartient à L_2^{0+}.*

Par I, (7.8), (7.11), $\mathbf{F}' = \Phi \Phi^*$ p.p., pour tout P. S. non déterminé de rang maximal, et par conséquent pour tout P. S. minimal et de rang maximal. Donc le théorème 4 montre que $\mathbf{F}'^{-1} \in L_1$ pour tout processus de ce type. Réciproquement, soit $\mathbf{F}'^{-1} \in L_1$, $(\mathfrak{f}_n)_{-\infty}^{+\infty}$ est évidemment non déterminé et de rang maximal [*cf*, I, (7.10)]. Donc, d'après la décomposition de Wold [I, (6.11), (6.12), (7.11)]

$$\mathfrak{f}_n = \mathbf{u}_n + \mathbf{v}_n = \sum_{k=0}^{\infty} \mathbf{C}_k \mathbf{h}_{n-k} + \mathbf{v}_n, \qquad \mathbf{F}'_u = \mathbf{F}' = \Phi\Phi^*, \quad \text{p.p.}$$

Puisque $\mathbf{F}'^{-1} \in L_1$, nous avons $\mathbf{F}'^{-1} \in L_{2,\mathbf{F}_u}$. Donc, par A, (2.4), il existe une fonction aléatoire χ_0 correspondante dans l'espace $\mathfrak{U}_\infty$ engendré par les $\mathbf{u}_k$. Nous pouvons montrer que $\chi_0 \in \mathfrak{M}_\infty$, $\chi_0 \perp \mathfrak{M}'_0$ et (χ_0, χ_0) est définie positive.

Il s'ensuit que $(\mathfrak{f}_n)_{-\infty}^{+\infty}$ est minimal et de rang maximal. Donc (*cf.* [I, th. 24]).

THÉORÈME 5. — *$(\mathfrak{f}_n)_{-\infty}^{+\infty}$ est minimal et de rang maximal si et seulement si la dérivée $\mathbf{F}'$ de sa distribution spectrale est inversible p. p. et $\mathbf{F}'^{-1} \in L_1$.*

Le théorème 4 montre que la fonction $\mathbf{Y}_\nu$ définie dans A (2.9), qui correspond dans le domaine spectral au préviseur $\hat{\mathbf{f}}_\nu$, appartient à L_1. Son $k^{\text{ième}}$ coefficient de Fourier $\mathbf{E}_{\nu k}$ est à nouveau donné par A [3.2(*b*)] en fonction des coefficients de la fonction génératrice $\mathbf{\Phi}$ et de son inverse. Ainsi le problème est à nouveau de déterminer $\mathbf{\Phi}$.

Ces résultats seront développés dans un autre périodique.

(1) A. KOLMOGOROV, *Bull. Math. Univ.*, Moscou, 2, nº 6, 1941, 40 pages.
(2) N. WIENER et P. MASANI, *Acta Math.*, 98, 1957, p. 111-150.
(3) N. WIENER et P. MASANI, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1492.
(4) N. WIENER et P. MASANI, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1655.

ÉLASTICITÉ. — *Cas particuliers de l'Élasticité finie.*

Note (*) de M. **PAUL ANGLÈS D'AURIAC**, présentée par M. Henri Villat.

Cette Note fait suite aux deux précédentes (1) dont nous conservons les notations.

Si l'on pose

$$\underset{dx}{-}\!\circ\!\overset{d\xi}{-} = K\,\overset{a}{-}\!\circ\!\overset{b}{-}$$

$$\overset{\sigma}{-}\!\circ\!\overset{\sigma}{-} = \sigma\!-\!\!-\; + \overset{s}{-}\!\circ\!\overset{s}{-}$$

K, homothétie;

$\overset{a}{-}\!\circ\!\overset{b}{-}$, transformation à volume constant;

σ——, contrainte isotrope moyenne;

$\overset{s}{-}\!\circ\!\overset{s}{-}$, déviateur de contrainte satisfaisant à

$$\left[\overset{s}{-}\!\circ\!\overset{s}{-}\right] = 0.$$

On a toujours dans une transformation infinitésimale

$$(1)\qquad \frac{dW}{\Omega_0} = 3\sigma\, dK + K\,\left(\begin{array}{c}\overset{s}{-}\;\overset{db}{-}\!\circ\!\overset{da}{-}\\ \overset{s}{-}\;\overset{\dot b}{-}\!\circ\!\overset{\dot a}{-}\end{array}\right)$$

avec

dW, variation d'énergie élastique;

Ω_0, volume à l'état neutre;

$\overset{\dot a}{-}\!\circ\!\overset{\dot b}{-}$, inverse de $\overset{a}{-}\!\circ\!\overset{b}{-}$.

Loi décomposable. — Nous entendons par là une loi de la forme

$$(2)\qquad W = W_1(K) + W_2\left(\overset{a}{-}\!\circ\!\overset{b}{-}\right).$$

Les expériences à faire pour vérifier si (2) est satisfait sont :

— soit de vérifier que σ ne dépend que de K, c'est-à-dire que la compressibilité est indépendante du changement de forme ;

— soit de vérifier que $K \overset{s}{-}\circ\overset{s}{-}$ ne dépend que de $\overset{a}{-}\circ\overset{b}{-}$.

Seule la deuxième méthode est pratiquement applicable à un corps de très faible compressibilité. Grâce à elle, nous avons effectivement constaté que le caoutchouc (essayé par nous) satisfaisait à (2). En plus de cette première simplification, le caoutchouc essayé obéit sensiblement à la loi ci-après :

Loi simple d'un caoutchouc (isotrope). — Soit a_1, a_2, a_3 les scalaires principaux de la déformation $a = (l + \Delta l)/l$.

Soient α_1, α_2, α_3 les logarithmes de a_1, a_2, a_3.

Soient σ_1, σ_2, σ_3 les scalaires principaux de la contrainte.

La loi du caoutchouc ne fait intervenir que deux constantes A et B :

$$(3) \qquad \sigma_1 = A(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3) + B\alpha_1 e^{-(\alpha_1+\alpha_2+\alpha_3)}, \quad \ldots.$$

La relation (2) satisfait à la condition d'intégrabilité. En tenant compte du fait que $\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3$ est voisin de zéro, on peut la remplacer par la relation approchée

$$(4) \qquad \sigma_1 = A(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3) + B\alpha_1.$$

Et si l'on suppose $\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 0$ on a la relation approchée de Hencky

$$(5) \qquad \sigma_1 = \sigma + B\alpha_1, \qquad \ldots,$$

où σ est une pression isotrope arbitraire.

(*) Séance du 17 mars 1958.

(1) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1962 et 2101.

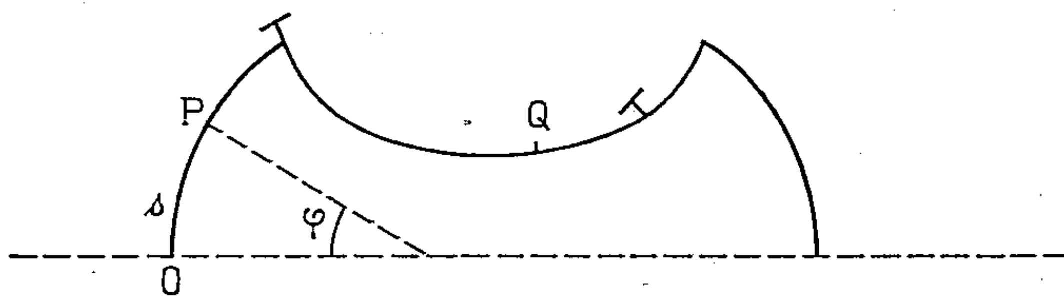
ÉLASTICITÉ — *Régularisation des contraintes et déformations dans une enveloppe mince cylindrique de révolution renforcée soumise à une pression normale uniforme.* Note (*) de M. **Georges Salet**, présentée par M. Émile-Georges Barrillon.

1. Soit une enceinte de révolution de faible épaisseur renforcée en certains parallèles par des renforts de révolution dont la méridienne est définie par la fonction $\varphi = f(s)$, φ étant l'angle de la normale à la méridienne avec l'axe de révolution et s la longueur d'arc.

Soit d'autre part $\varphi = f(s) + g(s)$ l'équation de la méridienne déformée après application à l'intérieur de l'enceinte d'une pression normale uniforme p. Les contraintes en tous les points de l'enveloppe peuvent s'exprimer en fonction de $f(s)$ et de $g(s)$ et de leurs trois premières dérivées.

D'autre part $g(s)$ satisfait à une équation linéaire du 4[eme] ordre dont les coefficients sont des fonctions facilement calculables de $f(s)$ et de ses trois premières dérivées.

On peut montrer d'autre part que les valeurs de g, g', g'', g''' immédiatement à droite d'un point singulier de la méridienne (discontinuité de courbure, angulaire ou d'épaisseur, renfort de révolution) sont des fonctions linéaires des valeurs immédiatement à gauche dont on peut calculer les coefficients.



Il en résulte que les valeurs de g, g', g'' et g''' en un point quelconque Q de la méridienne sont des fonctions linéaires des valeurs en un autre point quelconque P dont les coefficients ne dépendent que des caractéristiques de l'arc PQ, que cet arc contienne ou non des singularités.

Les matrices correspondant à ces transformations linéaires peuvent être calculées dans tous les cas et l'on en déduit une méthode générale de calcul des contraintes dans de telles enveloppes.

2. Si l'on considère une enveloppe cylindrique régulièrement renforcée, la matrice de transformation permettant de passer des valeurs à droite du premier renfort à celles situées à droite du $n^{\text{ième}}$ se présente sous la forme $\|I\|^n$, $\|I\|$ étant la matrice permettant de passer d'un renfort au suivant. Par application de la formule de Duncan et Collar, on peut la mettre sous la forme

$$\|I\|^n = \lambda_1^n \|I_1\| + \lambda_2^n \|I_2\| + \lambda_3^n \|I_3\| + \lambda_4^n \|I_4\| + \lambda_5^n \|I_5\|,$$

les matrices $\|I_i\|$ étant indépendantes de n.

On démontre facilement que $\lambda_5 = 1$.

Selon les cas, λ_1, λ_2, λ_3, λ_4 sont des nombres réels de la forme ρ_1, $1/\rho_1$, ρ_2, $1/\rho_2$ ou des nombres imaginaires de la forme $\rho\, e^{\pm i\varphi}$, $1/\rho\, e^{\pm i\varphi}$ qu'on peut calculer à partir des caractéristiques de l'enveloppe et des renforts. La connaissance de ρ_1 et ρ_2 ou de ρ et φ est suffisante pour connaître la manière dont les contraintes tendent vers leurs valeurs limites lorsque n augmente indéfiniment (¹).

(*) Séance du 31 mars 1958.

(¹) Pour plus de détails, *voir* le Mémoire de même titre destiné à l'*Association Technique Maritime et Aéronautique*.

AÉRODYNAMIQUE. — *Soufflerie pour étude des anémomètres à fil chaud utilisés en turbulence.* Note de Mlle **Geneviève Comte-Bellot** et M. **Jean Mathieu**, présentée par M. Henri Villat.

Une soufflerie fournit un jet d'air dont la vitesse moyenne et la température moyenne sont homogènes et réglables; des grilles sont à volonté introduites et créent une turbulence cinématique ou thermique. Les poussières sont efficacement éliminées à l'aide de filtres en papier.

En vue de recherches ultérieures relatives à des écoulements turbulents nous avons entrepris une étude expérimentale des anémomètres à fil chaud utilisés selon un montage à « Intensité Constante ». A cet effet, nous avons construit une soufflerie auxiliaire qui présente une grande souplesse de fonctionnement.

La figure montre le circuit aérodynamique qui comprend essentiellement :

— un préfiltre formé de plaques de matière plastique ondulées et perforées;

— un filtre constitué par des dièdres en papier d'alfa et d'amiante plissé qui semble avoir une efficacité de 99,95 % pour les particules de dimensions 0,3 μ;

— une batterie de chauffe (0 à 17 kW) avec chambre d'homogénéisation;

— un ventilateur avec registre de réglage et vanne de décharge;

— un tronçon à section constante où peuvent être placés à volonté : grillages tranquillisateurs, nids d'abeilles, grilles à barreaux plats ou à fils chauffants (0 à 2 kW);

— un convergent de rapport de contraction 16.

Les caractéristiques du jet sont, à la section droite de sortie qui est un cercle de diamètre 12 cm :

1° Vitesse moyenne : de 1 à 45 m/s, uniforme à 0,5 % près dans un cercle de diamètre 11 cm.

2° Température moyenne : l'élévation de température du jet par rapport à l'air ambiant est au maximum de 50°C et elle est constante à $\pm$ 0,5 % près dans un cercle de diamètre 8 cm; cette précision est due à la chambre d'homogénéisation et au brassage du ventilateur; elle était difficile à obtenir à l'aide d'une batterie uniformément chauffée et traversée par un courant d'air uniforme comme nous avons pu le constater lors d'essais de mise au point où des écarts de 10 % ont été relevés, ordre de grandeur d'ailleurs signalé dans (1).

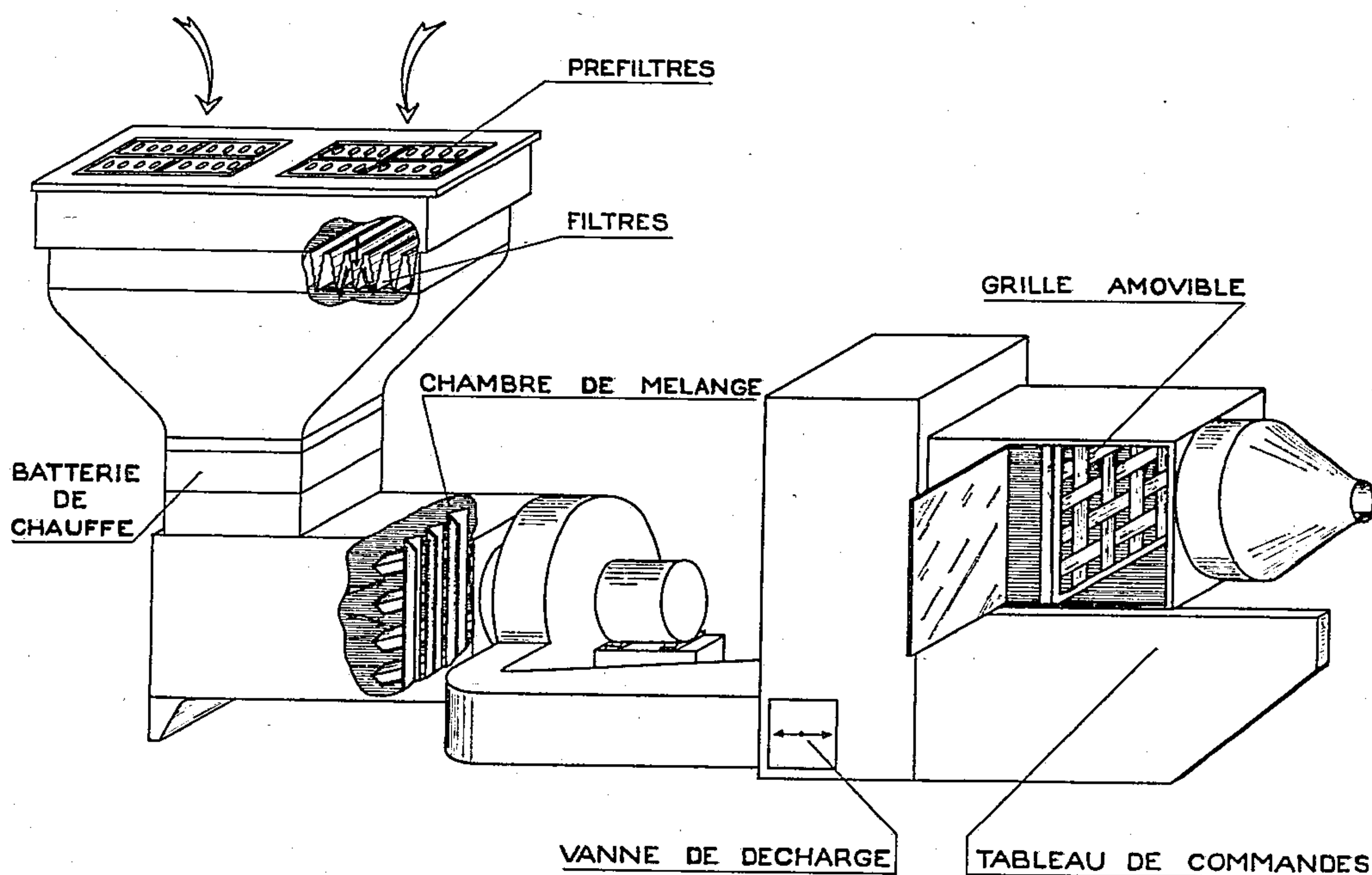
3° Intensité de turbulence :

a. Avec nids d'abeilles et grillages tranquillisateurs, $\sqrt{\overline{u^2}}/U$ est inférieure à 0,2 %, u étant la fluctuation longitudinale instantanée de vitesse et U la vitesse moyenne. Avec les grilles à barreaux plats, elle est de l'ordre de 2 % ;

b. Avec simplement la batterie de chauffe, la valeur quadratique moyenne $\sqrt{\overline{\theta^2}}$ des fluctuations de température est inférieure à 0,04°C. Avec la grille à turbulence thermique $\sqrt{\overline{\theta^2}}$ atteint 0,7°C.

4° Élimination des poussières :

Dans l'air non filtré la différence de potentiel aux bornes des fils chauds augmente d'environ 0,1 % par minute, ce qui entraîne une réduction de leurs sensibilités d'environ 1 % par minute. Cette dérive est réduite à 1 % par demi-heure à l'aide de grillages ou de tissus fins et huilés; mais les poussières de dimensions inférieures à 0,5 μ sont difficilement arrêtées et par ailleurs l'air peut contenir de l'huile (²);



Avec les filtres utilisés nous avons constaté que la différence de potentiel aux bornes de fils droits mais non tendus, reste constante à 0,1 % près et leurs coefficients de sensibilité à ± 1 % près pendant au moins 5 h de fonctionnement; les fils sont alors retirés parfaitement propres. Par ailleurs, la nature et la grande surface des filtres rendent leur colmatage négligeable après plusieurs mois de service.

(¹) A. L. Kistler, V. O'Brien et S. Corrsin, *J. A. S.*, 23, 1956, p. 96.
(²) D. C. Collis, *The Aeronautical Quarterly*, 4, 1952, p. 93-102.

HYDRAULIQUE. — *Étude par analogie électrique de parafouilles disposés sous un barrage.* Note (*) de MM. **Jean Nougaro, Jean Gruat** et **Jean-Jacques Comier**, transmise par M. Léopold Escande.

Exposé des variations du coefficient de débit d'infiltration sous un barrage muni ou non de parafouilles. Conclusions concernant la position et les dimensions du parafouille.

Dans une Note récente [1], nous avons indiqué les principes d'une analogie électrique pour l'étude du coefficient de débit α d'infiltration d'un parafouille.

Le calculateur analogique est réalisé comme le montre la figure 1. Le modèle est tracé sur papier Télédeltos puis soigneusement découpé.

Une mesure préliminaire permet de déterminer la valeur de la résistivité ρ du papier.

En appelant a la résistance interne de l'ampèremètre, le coefficient α est déterminé par la relation

$$\alpha = \frac{\rho I_0}{V - aI_0}.$$

Sur un même modèle en place il est possible d'étudier les variations de α en fonction de divers paramètres, par exemple, de la longueur du parafouille par rapport à l'épaisseur de la couche perméable située sous le radier du barrage.

Une étude systématique permet de définir la précision de l'appareil. En différentiant logarithmiquement la relation donnant α, on obtient

$$\left|\frac{\Delta\alpha}{\alpha}\right| \leqq \left|\frac{\Delta\rho}{\rho}\right| + \frac{V}{V - aI_0}\left\{\left|\frac{\Delta V}{V}\right| + \left|\frac{\Delta I_0}{I_0}\right| + \frac{aI_0}{V}\left|\frac{\Delta a}{a}\right|\right\}.$$

L'évaluation des erreurs sur ρ, I, V et a peut être effectuée de la même manière.

Des expériences ont été faites en considérant un barrage démuni de parafouille.

Ces études ont été réalisées en faisant varier la longueur l de la zone d'infiltration en amont du barrage et la longueur L du radier de celui-ci (*fig.* 2). Les valeurs du rapport l/L adoptées sont voisines de 7, 9, 12 et 18.

Dans chacun de ces cas, nous avons étudié, de plus, l'influence sur α de l'épaisseur D, de la couche perméable située sous le radier du barrage, vis-à-vis de L. Les valeurs du rapport L/D ont ainsi varié de 1/6 à 5.

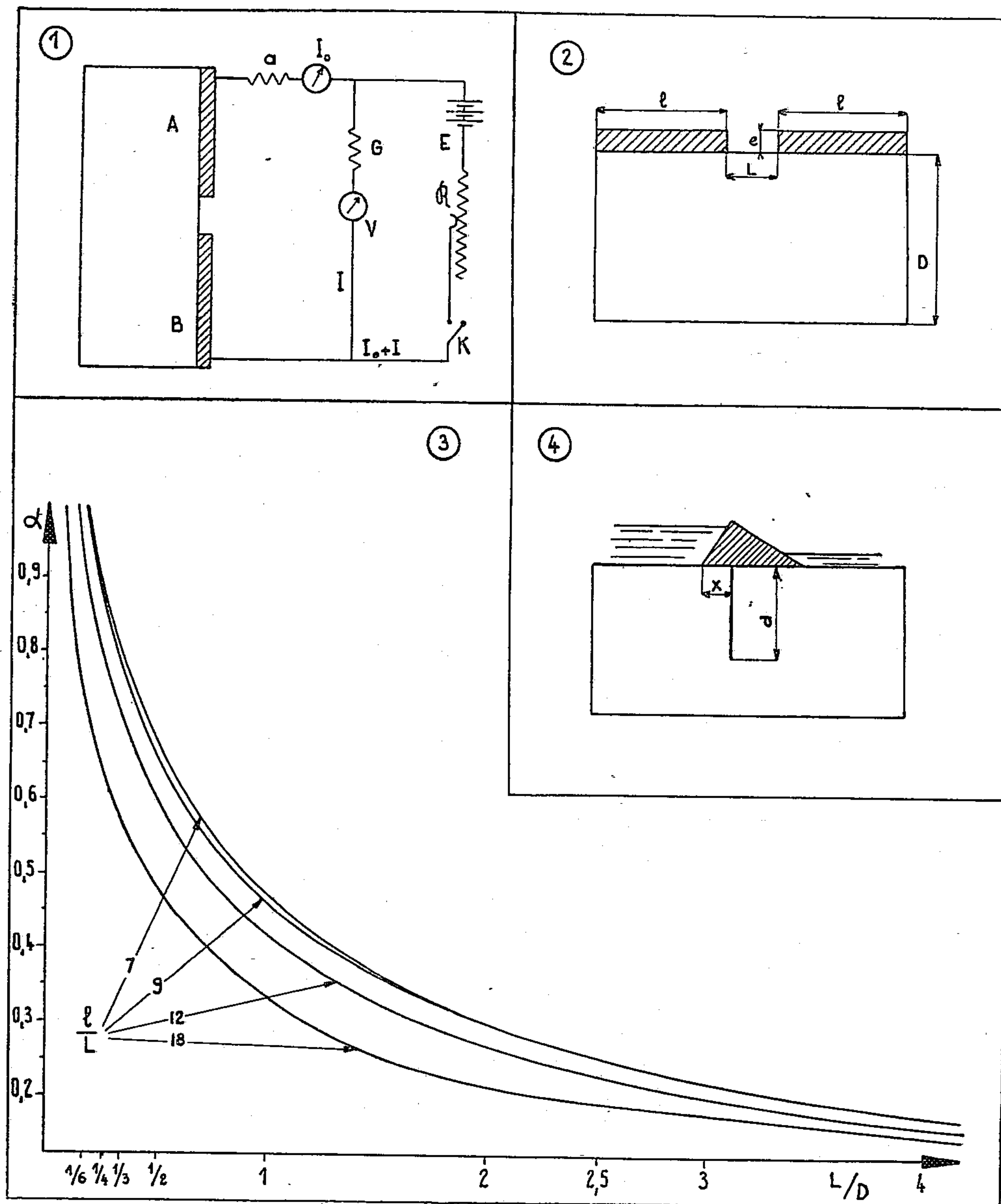
Les résultats obtenus sont traduits par les courbes de la figure 3. Elles précisent les variations du coefficient de débit suivant les valeurs des rapports L/D et l/D.

En considérant le type de modèle défini par $l/L = 9$, nous avons étudié l'influence d'un ou plusieurs parafouilles. Ceux-ci sont définis par leur longueur

d comparée à D et par leur position relative repérée par l'abscisse X (*fig.* 4).

Ces études systématiques nous ont conduits aux conclusions suivantes :

a. Dans le cas d'un parafouille de longueur donnée, le gain obtenu sur α augmente quand la position du parafouille varie du milieu aux extrémités



du radier où il est maximum. Pour une position donnée, α décroît très lentement lorsque d augmente. Par exemple pour $d/D = 7/8$, α n'est que la moitié de la valeur correspondante au barrage sans parafouille.

b. Il apparaît intéressant de munir le barrage de deux parafouilles; le

meilleur résultat sera obtenu en les plaçant à chacune des extrémités du radier. L'influence d'un troisième parafouille ne semble pas très marquée, à moins d'atteindre des valeurs importantes pour le rapport d/D.

(*) Séance du 9 avril 1958.
(1) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1661.

BALISTIQUE. — *Sur l'existence d'une discontinuité de raréfaction à l'aval d'une onde de détonation.* Note (*) MM. **Jean Berger** et **Jean Viard**, transmise par M. Gustave Ribaud.

Utilisation d'une méthode de marquage de la matière pour étudier l'écoulement des produits de détonation d'un explosif solide : mise en évidence d'une discontinuité de raréfaction à la fin de la zone de réaction suivie d'une détente polytropique caractérisée par une célérité du son à l'équilibre chimique non figé.

1. *Dispositif expérimental.* — On a utilisé la méthode précédemment décrite (1) : une tranche de matière est marquée en insérant une feuille de plomb mince (0,02 mm) dans une section à 45° d'une cartouche prismatique d'explosif; la feuille de plomb est entraînée par les gaz brûlés à leur vitesse u; on prend une radiographie éclair (0,4 μs — 170 kV) lorsque l'onde de détonation de vitesse D a légèrement dépassé le milieu O de la feuille de plomb.

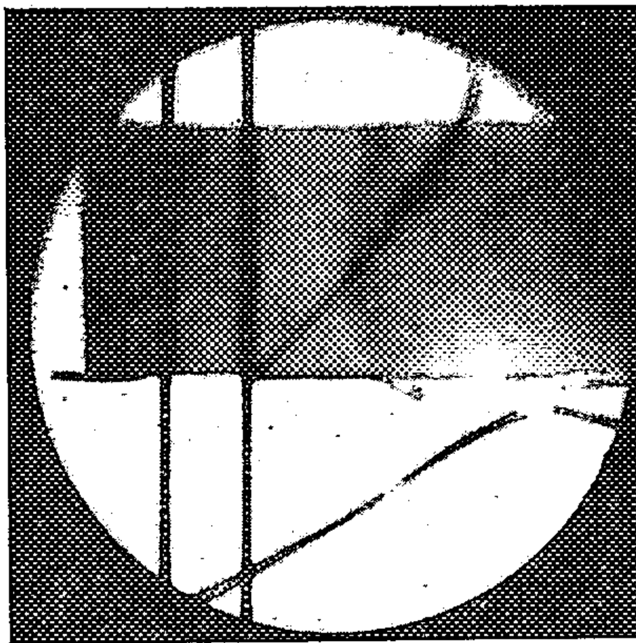


Fig. 1.

Le déplacement dans la zone perturbée est une mesure de la composante de la vitesse moyenne $\bar{u}$ à l'aval de l'onde de détonation. Pour une onde à contour apparent circulaire (2) et une vitesse matérielle constante, il a été montré que le profil pris par la feuille de plomb est une ellipse qui se déduit du cercle par une affinité de rapport u/D. Le souci d'avoir une connaissance précise de la

position initiale de la feuille de plomb a conduit à superposer sur un même cliché une radio avant tir à la radio éclair (*fig.* 1).

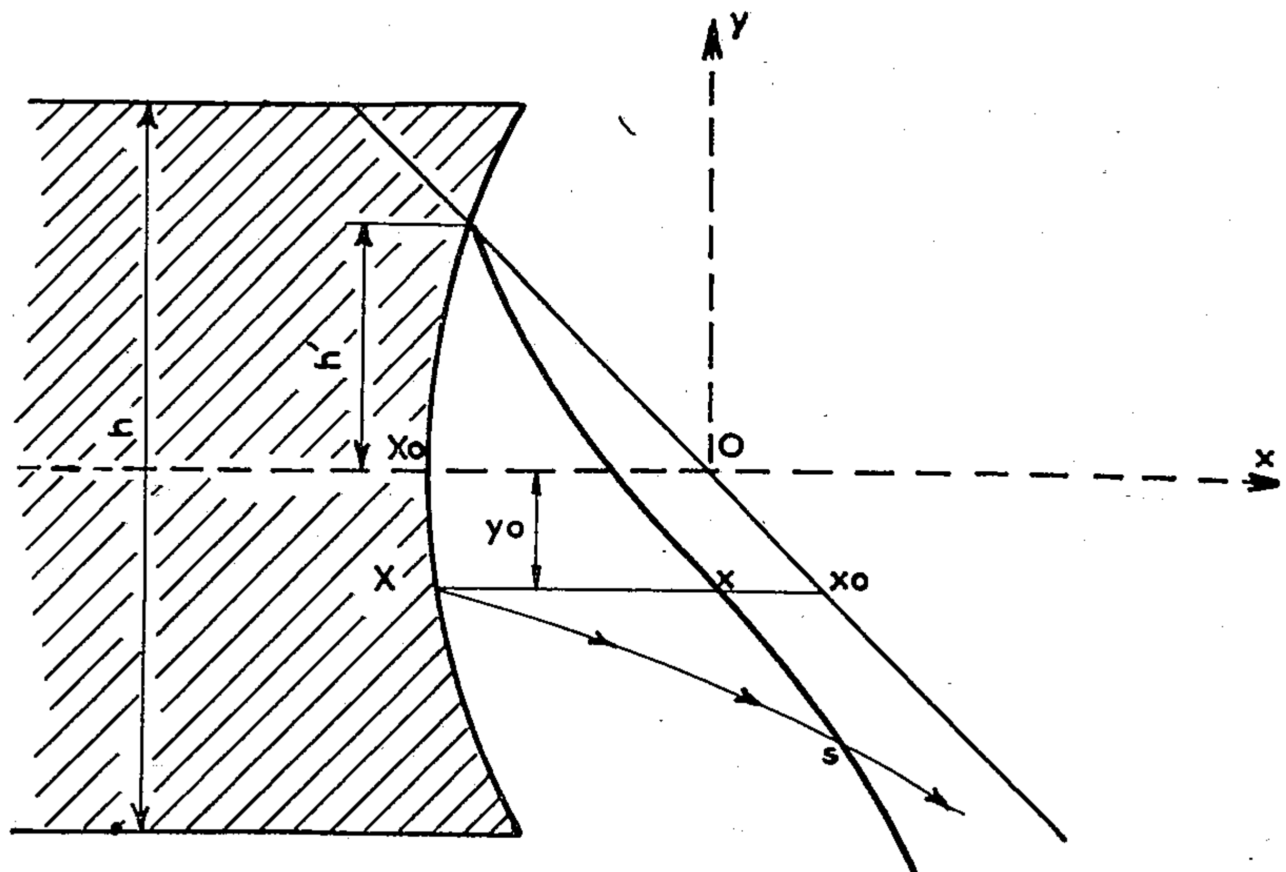


Fig. 2.

2. *Dépouillement.* — Le profil expérimental de la feuille de plomb à l'instant de la radiographie est repéré dans un système d'axes $\overrightarrow{Ox}$, $\overrightarrow{Oy}$ (*fig.* 2); le calcul

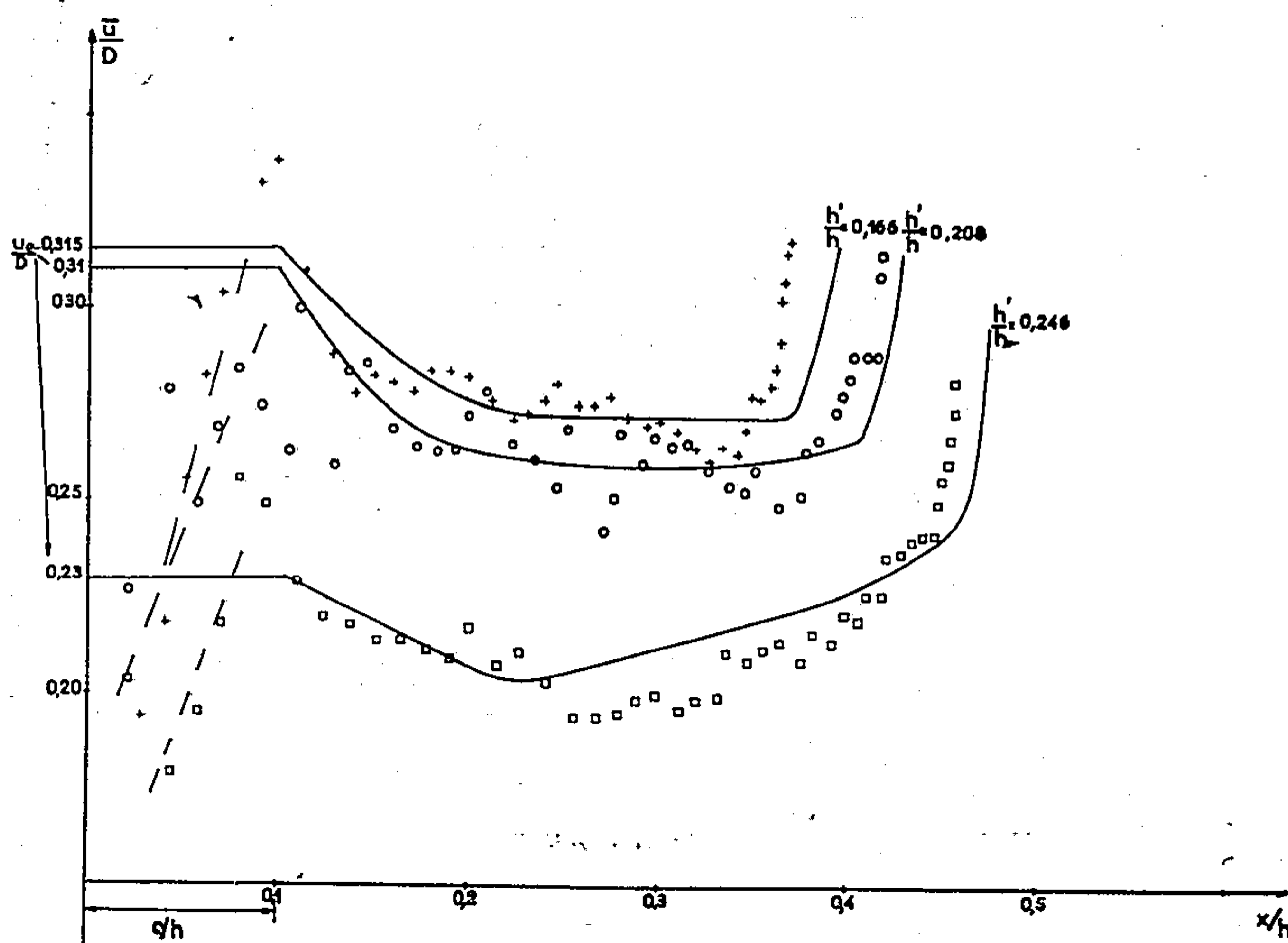


Fig. 3.

d'une série d'ellipses osculatrices au profil expérimental permet, compte tenu

d'une mesure préalable du rayon de courbure R du front de détonation, d'obtenir avec précision la position du front de détonation par son abscisse X_0; la valeur locale de la composante horizontale moyenne de la vitesse matérielle est alors $\bar{u} = D(x - x_0)/(X - x_0)$.

Les valeurs expérimentales du rapport $\bar{u}/D$ en fonction de l'abscisse sont représentées (*fig.* 3) pour trois essais sur cartouche prismatique à base carrée de côté $h = 30$ mm, de longueur 15 cm constituée par un explosif composé de tolite et d'hexogène allégé ($\rho_0 = 0,87$ g/cm³; $D = 3\,950$ m/s).

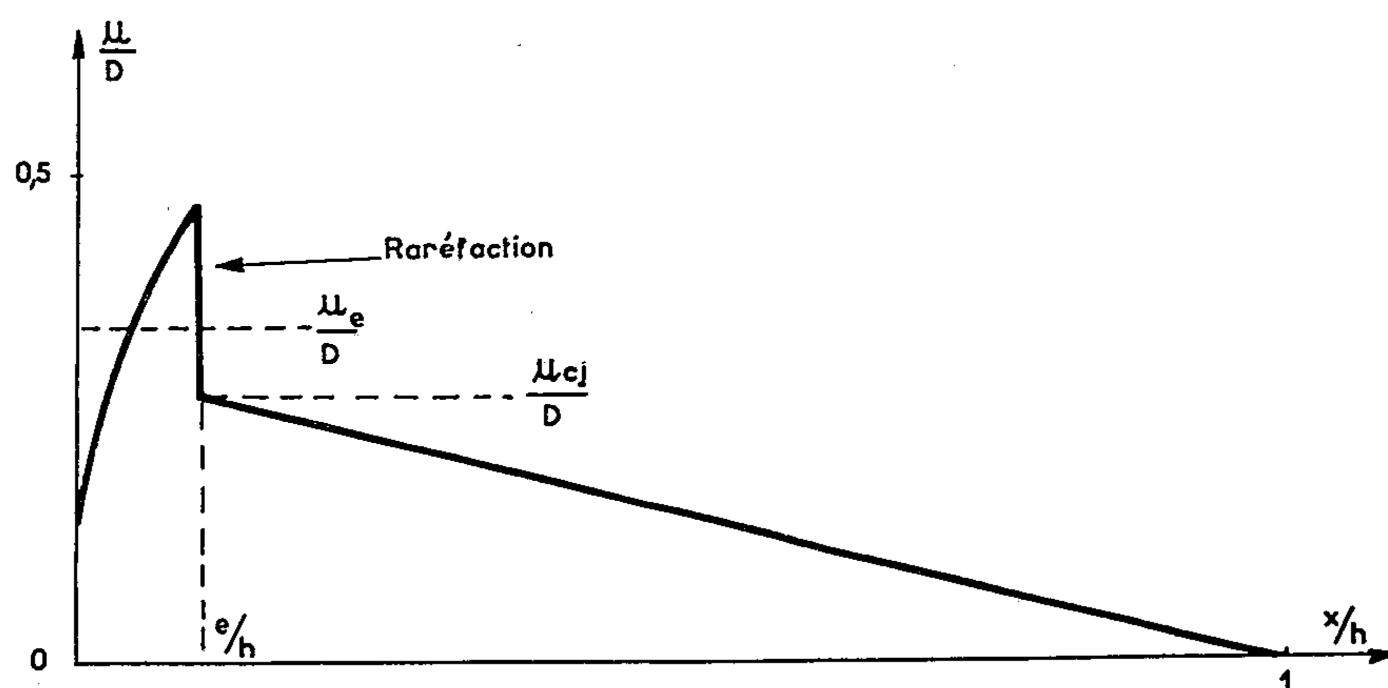


Fig. 4.

3. *Interprétation.* — Pour rendre compte de la distribution des points expérimentaux, on a effectué un tracé des lignes de courant (graduées en vitesse) pour un écoulement plan bidimensionnel polytropique d'exposant $\Gamma = 2,8$, les conditions aux limites amont étant soniques sur le cercle de rayon R (dans les cas étudiés $R \neq h$). La particule de plomb « initialement au point $(x_0 y_0)$ » se trouve au moment de la radio au point d'abscisse curviligne s sur la ligne de courant issue du point (X, y_0).

On peut ainsi restituer le profil de la feuille de plomb et tracer une courbe théorique $(\bar{u}/D)(x)$ directement comparable aux points expérimentaux. La coïncidence ne peut s'obtenir que si le cercle sonique se trouve décalé par rapport au front de détonation d'une longueur $e \neq 0,1\,h$ et si la valeur moyenne $u_e/D = (1/e)\int_0^e (\bar{u}/D)\,dx$ dans la zone ainsi limitée est choisie de manière à faire coïncider la courbe expérimentale avec la courbe théorique au point $x = e$. Dans ces conditions, il apparaît en ce point une discontinuité de pente pour la courbe $(\bar{u}/D)(x)$ et par suite une discontinuité pour la valeur locale u de la vitesse matérielle.

Ce saut de vitesse déjà envisagé par Langweiler [3] peut s'interpréter comme résultant d'une discontinuité de deuxième espèce dans l'équation d'état des

produits de détonation au moment où la phase solide disparaît; la possibilité théorique d'un choc de raréfraction analogue a été étudiée pour expliquer les résultats concernant les transitions dynamiques de phase dans les métaux (4).

La célérité du son correspondant à l'exposant polytropique Γ choisi est en bon accord avec celle calculée à l'équilibre chimique dans les conditions de Chapman-Jouguet ($\Gamma_{cj}=2{,}86$); l'existence d'une discontinuité de raréfaction permet d'abandonner l'argumentation tendant à imposer la vitesse du son figée dans les conditions C — J (5).

Le profil des vitesses axiales correspondant aux présentes mesures est schématisé sur la figure 4 : la zone de réaction se termine par un choc de raréfaction précédant une détente polytropique; ce schéma est en accord avec la présence d'une zone dense bien délimitée observée sur les radiographies.

(*) Séance du 9 avril 1958.

(1) J. Viard, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1619.
(2) M. A. Cook et Coll., *J. Appl. Phys.*, 27, 1956, p. 269.
(3) H. Langweiler, *Z. Tech. Phys.*, 19, 1938, p. 271.
(4) W. E. Drummond, *J. Appl. Phys.*, 28, 1957, p. 9.
(5) J. G. Kirkwood et W. W. Wood, *J. Chem. Phys.*, 22, 1954, p. 11.

RELATIVITÉ. — *Solution générale des équations $g_{\underset{+-}{\mu\nu};\rho}=0$. Expression de la connexion affine en fonction du tenseur fondamental $g_{\mu\nu}$ non dissocié.* Note (*) de Mme **Marie-Antoinette Tonnelat**, présentée par M. Louis de Broglie.

On détermine la solution générale des équations $g_{\underset{+-}{\mu\nu};\rho}=0$ en fonction du tenseur fondamental $g_{\mu\nu}$ non dissocié en ses parties symétrique et antisymétrique. Pour cela on explicite la connexion affine $\Delta^{\rho}_{\mu\nu}$ au moyen de symboles de Christoffel généralisés.

1. *Principe.* — Les équations d'Einstein :

$$g_{\underset{+-}{\mu\nu};\rho}\equiv\partial_\rho g_{\mu\nu}-\Delta^{\sigma}_{\mu\rho}g_{\sigma\nu}-\Delta^{\sigma}_{\rho\nu}g_{\mu\sigma}=0 \tag{1}$$

permettent de déterminer la connexion affine $\Delta^{\sigma}_{\mu\nu}$ en fonction du tenseur fondamental $g_{\mu\nu}$. Nous avons explicité la solution générale de (1) en fonction de

$$\left\{\begin{array}{l} \gamma_{\mu\nu}=g_{\underline{\mu\nu}}, \qquad \varphi_{\mu\nu}=g_{\underset{\vee}{\mu\nu}} \\ \gamma=\det\gamma_{\mu\nu}, \qquad \varphi=\det\varphi_{\mu\nu}, \qquad \gamma\gamma^{\mu\nu}=\text{mineur}\,\gamma_{\mu\nu}, \qquad \varphi\varphi^{\mu\nu}=\text{mineur}\,\varphi_{\mu\nu} \end{array}\right. \tag{2}$$

et déterminé ses conditions d'existence (1).

L'expression ainsi obtenue présente l'inconvénient de dissocier le tenseur fondamental en ses composantes symétrique et antisymétrique que le principe même de la théorie s'efforce de rassembler. D'autre part, l'extension de cer-

tains problèmes de Relativité générale se présente de façon beaucoup plus naturelle si la connexion affine est exprimée en fonction du tenseur $g_{\mu\nu}$ non dissocié.

Nous déterminons la connexion affine $\Delta^{\rho}_{\mu\nu}$ en fonction de symboles de Christoffel généralisés que nous définirons ainsi :

$$[\mu\nu, \rho] = \frac{1}{2}(\partial_\mu g_{\rho\nu} + \partial_\nu g_{\mu\rho} - \partial_\rho g_{\mu\nu}), \tag{3}$$

le premier et le second indice du symbole intervenant toujours en premier et second indice du tenseur $g_{\mu\nu}$. Ces symboles permettent d'écrire les identités

$$\partial_\rho g_{\mu\nu} \equiv [\mu\rho, \nu] + [\rho\nu, \mu] \tag{4}$$

qui sont une extension des définitions riemanniennes.

D'autre part, ces symboles ont les propriétés suivantes :

$$[\underline{\mu\nu}, \rho] = \frac{1}{2}(\partial_\mu g_{\underline{\rho\nu}} + \partial_\nu g_{\underline{\rho\mu}} - \partial_\rho g_{\underline{\mu\nu}}) = [\mu\nu, \rho]_\gamma, \tag{5}$$

$$[\underset{\vee}{\mu\nu}, \rho] = \frac{1}{2}(\partial_\mu g_{\underset{\vee}{\rho\nu}} + \partial_\nu g_{\underset{\vee}{\mu\rho}} + \partial_\rho g_{\underset{\vee}{\nu\mu}}) = -\frac{1}{2}\varphi_{\mu\nu\rho}. \tag{6}$$

2. *Notations*. — Pour obtenir la solution générale de (1) en fonction des $g_{\mu\nu}$ scindés, nous avions défini des notations « barres » :

$$A_{\bar{\mu}} = \varphi_{\mu\rho}\gamma^{\rho\sigma}A_\sigma, \qquad A_{\bar{\bar{\mu}}} = \varphi_{\mu\rho}\gamma^{\rho\sigma}A_{\bar{\sigma}}, \qquad \ldots, \tag{7}$$

$$A_{\underline{\mu}} = \gamma_{\mu\rho}\varphi^{\rho\sigma}A_\sigma, \qquad A_{\underline{\underline{\mu}}} = \gamma_{\mu\rho}\varphi^{\rho\sigma}A_{\underline{\sigma}}, \qquad \ldots \tag{8}$$

qui permettent d'établir les formules de réduction

$$A_{\bar{\bar{\bar{\mu}}}} = -\frac{\varphi}{\gamma}A_\mu - \frac{1}{\gamma}(g - \gamma - \varphi)A_{\bar{\bar{\mu}}}, \qquad A_{\underline{\bar{\mu}}} = -A_\mu. \tag{9}$$

D'une manière analogue nous introduirons les notations suivantes

$$A_{\hat{\mu}} = g_{\mu\rho}g^{\rho\sigma}A_\sigma, \qquad A_{\hat{\hat{\mu}}} = g_{\mu\rho}g^{\rho\sigma}A_{\hat{\sigma}}, \qquad \ldots, \tag{10}$$

$$A_{\underset{\vee}{\mu}} = g_{\rho\mu}g^{\sigma\rho}A_\sigma, \qquad A_{\underset{\vee\vee}{\mu}} = g_{\rho\mu}g^{\sigma\rho}A_{\underset{\vee}{\sigma}}, \qquad \ldots. \tag{11}$$

qui conduisent aux formules de réduction

$$A_{\hat{\hat{\mu}}} = pA_{\hat{\mu}} + 2(1 - q)A_\mu + pA_{\underset{\vee}{\mu}} - A_{\underset{\vee\vee}{\mu}}, \qquad A_{\underset{\vee}{\hat{\mu}}} = A_\mu, \tag{12}$$

en posant

$$p = 4\left(\frac{\gamma}{g} - \frac{\varphi}{g}\right), \qquad q = 4\left(\frac{\gamma}{g} + \frac{\varphi}{g}\right). \tag{13}$$

Enfin, ces notations permettent de définir

$$A_{\tilde{\mu}} = A_{\hat{\mu}} + A_{\underset{\vee}{\mu}} = 2\left(1 - \frac{2\varphi}{g}\right)A_\mu + \frac{4\gamma}{g}A_{\bar{\bar{\mu}}}, \qquad A_{\tilde{\tilde{\mu}}} = A_{\hat{\hat{\mu}}} + A_{\underset{\vee}{\tilde{\mu}}}, \qquad \ldots, \tag{14}$$

$$A_{\underset{\sim}{\mu}} = A_{\hat{\mu}} - A_{\underset{\vee}{\mu}} = \frac{4\gamma}{g}A_{\bar{\mu}} + \frac{4\varphi}{g}A_{\underline{\mu}}, \qquad A_{\underset{\approx}{\mu}} = A_{\underset{\sim}{\hat{\mu}}} - A_{\underset{\sim}{\underset{\vee}{\mu}}}, \qquad \ldots, \tag{15}$$

expressions qui satisfont en particulier

(16) $$A_{\tilde{\tilde{\mu}}} = 2(2-q)A_{\mu} + pA_{\tilde{\mu}}.$$

3. *Résolution de* $g_{\underset{+-}{\mu\nu};\rho} = 0$. — Posons

(17) $$\Delta^{\sigma}_{\mu\rho} = (g^{\sigma\lambda} + g^{\lambda\sigma})\,\overline{\Delta}_{\mu\rho,\lambda},$$

et substituons dans (1). Il vient

(18) $$\partial_{\rho} g_{\mu\nu} = \overline{\Delta}_{\mu\rho,\nu} + \overline{\Delta}_{\rho\nu,\mu} + \overline{\Delta}_{\mu\rho,\check{\nu}} + \overline{\Delta}_{\rho\nu,\hat{\mu}} = [\mu\rho,\ \nu] + [\rho\nu,\ \mu].$$

En combinant les relations en $\hat{\mu}$ et en $\check{\nu}$ formées à partir des permutations circulaires de (18), on obtient

(19) $$\overline{\Delta}_{\nu\mu,\rho} + \overline{\Delta}_{\nu\mu,\check{\rho}} + \overline{\Delta}_{\hat{\nu}\hat{\mu},\rho} + \overline{\Delta}_{\hat{\nu}\hat{\mu},\hat{\rho}} = 2\,C_{\mu\nu,\rho}$$

en posant

(20) $$2\,C_{\nu\mu,\rho} = -[\mu\rho,\ \hat{\nu}] - [\rho\hat{\nu},\ \mu] + [\nu\mu,\ \rho] + [\mu\rho,\ \nu] + [\rho\hat{\nu},\ \hat{\mu}] + [\hat{\nu}\hat{\mu},\ \rho].$$

Posons maintenant

(21) $$\Delta_{\mu\nu,\rho} = \frac{1}{2}(g_{\rho\sigma} + g_{\sigma\rho})\,\Delta^{\sigma}_{\mu\nu}.$$

On a d'après (17) et (14) :

(22) $$2\,\Delta_{\mu\nu,\rho} = (g_{\rho\sigma} + g_{\sigma\rho})\,(g^{\sigma\lambda} + g^{\lambda\sigma})\,\overline{\Delta}_{\nu\mu,\lambda} = 2\,\overline{\Delta}_{\mu\nu,\rho} + \overline{\Delta}_{\mu\nu,\hat{\rho}}.$$

En formant $(19)_{\rho} = (19)_{\hat{\rho}}$, on obtient alors

(23) $$\Delta_{\nu\mu,\rho} + \Delta_{\hat{\nu}\hat{\mu},\hat{\rho}} = C_{\mu\nu,\rho} + C_{\mu\nu,\hat{\rho}}.$$

Pour résoudre (23), formons $(23)_{\hat{\hat{\rho}}}$ et tenons compte des formules de réduction (14). On obtient ainsi :

(24) $$-\left(\Delta'_{\hat{\hat{\nu}}\hat{\hat{\mu}},\rho} + \Delta'_{\check{\check{\nu}}\check{\check{\mu}},\rho}\right) - p\left(\Delta'_{\hat{\nu}\hat{\mu},\rho} + \Delta'_{\check{\nu}\check{\mu},\rho}\right) + 2(1-q)\,\Delta'_{\nu\mu,\rho} = K_{\nu\mu,\rho}$$

avec

(25) $$\Delta'_{\nu\mu,\rho} = \Delta_{\nu\mu,\rho} - C_{\nu\mu,\rho}, \qquad K_{\nu\mu,\rho} = k_{\nu\mu,\rho} - k_{\hat{\nu}\hat{\mu},\rho}$$

et

(26) $$k_{\nu\mu,\rho} = -(C_{\hat{\nu}\hat{\mu},\rho} + p\,C_{\nu\mu,\rho}) - \left(C_{\check{\check{\nu}}\check{\check{\mu}},\hat{\rho}} + p\,C_{\check{\nu}\check{\mu},\hat{\rho}}\right) + C_{\nu\mu,\check{\rho}} + C_{\check{\nu}\check{\mu},\hat{\rho}}$$

Enfin, en passant aux notations (14), l'équation (24) à résoudre s'écrit finalement

(27) $$(p+q)\left\{\alpha\,\Delta'_{\nu\mu,\rho} + \beta\,\Delta'_{\tilde{\nu}\tilde{\mu},\rho} + \zeta\left(\Delta'_{\tilde{\nu}\mu,\rho} + \Delta'_{\nu\tilde{\mu},\rho}\right)\right\} = \pi_{\nu\mu,\rho},$$

avec

(28) $$\begin{cases} 2\,\pi_{\nu\mu,\rho} = -2(1-q)\,K_{\nu\mu,\rho} + \left(K_{\hat{\hat{\nu}}\check{\check{\mu}},\rho} + K_{\check{\check{\nu}}\hat{\hat{\mu}},\rho}\right) + p\left(K_{\hat{\nu}\check{\mu},\rho} + K_{\check{\nu}\hat{\mu},\rho}\right). \\ \alpha = 2(2q-3)(p-q), \qquad \beta = p(1-p), \qquad \zeta = p(2q-p-2). \end{cases}$$

Elle conduit, après calculs, à la solution suivante :

$$\begin{aligned}(29)\qquad \left(\frac{p+q}{2}\right)^4 (a^2+b^2)\,\Delta'_{\nu\mu,\rho} = {} & (2p^2-p-2q)\,\pi_{\nu\mu,\rho} - p\,(\pi_{\tilde{\nu}\mu,\rho}+\pi_{\nu\tilde{\mu},\rho}) \\ & - \frac{p(1+p)}{2q-p-3}\{(1-p)^2\pi_{\nu\mu,\rho}+(1-p) \\ & \times(\pi_{\tilde{\nu}\mu,\rho}+\pi_{\nu\tilde{\mu},\rho})+\pi_{\tilde{\nu}\tilde{\mu},\rho}\}.\end{aligned}$$

avec

$$(30)\qquad \left\{\begin{aligned} a &= \frac{g}{2\gamma}(2q-2-p) = \left(2-\frac{g}{\gamma}+\frac{6\varphi}{\gamma}\right), \\ b &= \frac{g}{4\gamma}\sqrt{\frac{g}{\gamma}}\sqrt{\frac{p-q}{2}}\,(p+2q-4) = \frac{2\sqrt{\varphi}}{\sqrt{-\gamma}}\left(3-\frac{g}{\gamma}+\frac{\varphi}{\gamma}\right), \\ & \frac{p+q}{2} = \frac{4\gamma}{g}. \end{aligned}\right.$$

Les quantités a et b sont celles que nous avons déjà introduites (¹) et désignées par les mêmes notations. Les conditions d'existence

$$(31)\qquad \gamma(a^2+b^2) \neq 0$$

se réduisent ainsi aux conditions explicitées dans la résolution des équations (1) en fonction des $\gamma_{\mu\nu}$ et des $\varphi_{\mu\nu}$.

La discussion montre qu'il est toujours possible de trouver une solution sauf pour

$$(32)\qquad \gamma = 0 \quad \text{ou} \quad \varphi = 0, \quad g = 2\gamma.$$

La condition $2q-p-3 \neq 0$ qu'impose (29) est toujours réalisée dans le cas où la méthode générale de résolution peut s'appliquer. Il convient en effet de considérer à part les cas particuliers où les coefficients α, β ou ζ de (27) sont nuls.

(*) Séance du 31 mars 1958.

(¹) M. A. Tonnelat, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 512. *Cf.* aussi *J. Phys. Rad.* 16, 1955, p. 21.

ÉLECTRICITÉ. — *Évolution de la résistance électrique des lames minces de cobalt.* Note (*) de Mme **France Savornin**, transmise par M. Gustave Ribaud.

Les lames minces de cobalt déposées par vaporisation sous vide sur support de verre à 175° présentent une évolution spontanée différente de celle des lames déposées sur support à la température ambiante. De plus, toute ces lames (épaisseur : 2 à 21 mμ) finissent par présenter un coefficient de température positif, même si à l'origine elles montraient les caractères de lames granulaires.

On a étudié la variation de résistance électrique de lames minces de cobalt

préparées par vaporisation thermique en vue de recherches sur la f. é. m. thermoélectrique de couples : lame mince de Co/Ag massif (1).

A. *Influence du facteur temps :* évolution spontanée. — Les lames ont été déposées dans le vide (10^{-5} mm Hg environ) sur des supports plans en verre maintenus à la température ambiante (16 à 22°) ou à une température de 175° ± 5°, puis étudiées immédiatement dans le même vide, sans exposition à l'air, et suivies pendant quelques heures en les maintenant à cette même température. La figure 1 représente les résultats : les nombres portés sur les courbes sont les résistances initiales R_0, en ohms.

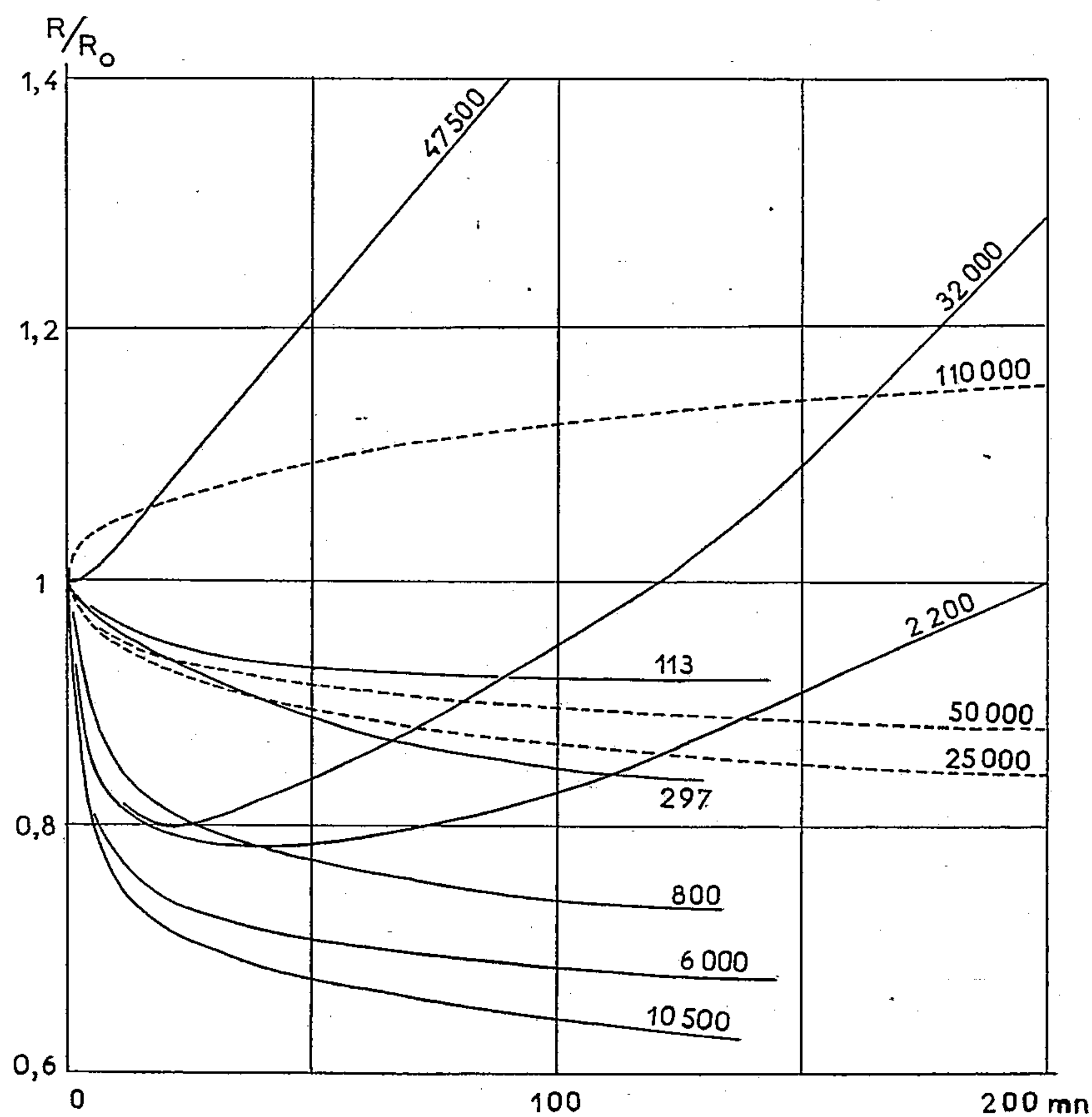


Fig. 1.

Pour les lames déposées à la température ambiante (courbes en tirets), on retrouve les résultats déjà connus pour d'autres métaux : le coefficient de temps $\delta = (1/R)(\partial R/\partial t)$ est positif pour les lames très minces (épaisseur : < 7 ou 8 mμ), et négatif pour les autres. Après un temps donné d'évolution spontanée, le rapport R/R_0 est d'autant plus grand que R_0 est aussi plus grand, c'est-à-dire que la lame est plus fine.

Pour les lames déposées sur support à 175°, les résultats sont nettement différents (courbes en traits pleins).

Les lames continues à coefficient δ négatif (épaisseur : de 7 à 40 mμ) montrent un rapport R/R_0 d'autant plus grand que R_0 est plus *petit*, c'est-à-dire que la lame est plus épaisse (lorque les résistances indiquées sur la figure passent de 10 500 à 113 Ω, les épaisseurs croissent de 7 à 40 mμ).

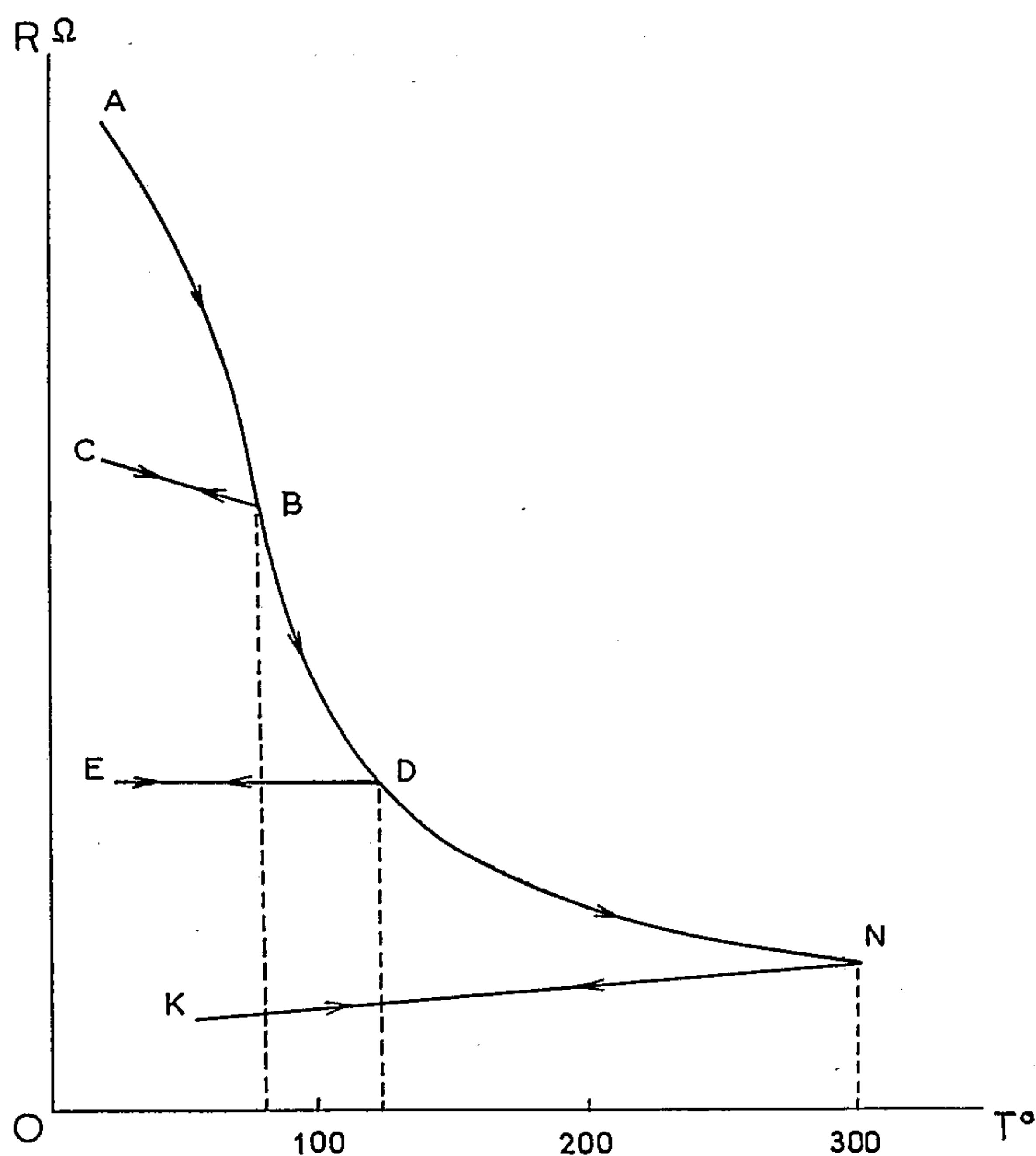


Fig. 2.

Les lames plus fines ont une évolution qui diffère également du premier cas : la résistance R commence par diminuer, passe par un minimum puis augmente, atteignant de nouveau sa valeur initiale, puis la dépassant. δ est donc successivement négatif, nul, puis positif. Le temps qui sépare la naissance de la lame du moment où elle reprend sa valeur initiale est d'autant plus court que la lame est plus fine (200 mn pour 10 mμ, 120 pour 8,5 et 3 pour 6 mμ).

On remarque que les lames de 7 à 10 mμ peuvent évoluer, soit comme des lames continues ($\delta < 0$), soit comme des lames granulaires ($\delta < 0$ puis > 0). Ce sont sans doute des lames poreuses, et l'on se trouve dans le domaine critique.

B. *Influence de la température.* — Après leur évolution spontanée, les lames ont subi un premier échauffement portant progressivement leur température T

de la valeur ambiante aux environs de 300° C. Pour toutes les lames étudiées, la courbe $R = f(T)$ a l'allure générale représentée sur la figure 2.

La courbe AN est irréversible. Mais lors du premier échauffement si l'on revient d'une certaine température à la température ambiante, on parcourt des branches telles que CB, DE, NK, qui sont réversibles; le coefficient de température $\alpha' = (1/R)(\partial R/\partial T)$ peut être négatif (CB), nul (DE) ou positif (KN), selon les cas étudiés. Dans ce qui suit j'appelle α_{100} par exemple, le coefficient α pour la courbe réversible obtenue entre 100° et la température ambiante.

Pour toutes les lames étudiées déposées sur support à la température ambiante (épaisseurs : de 2 à 21 mμ), le coefficient α_{250} ou α_{300} devient positif, même si α_{100} (jusqu'à 12 mμ), ou même α_{200} (jusqu'a 5 mμ) était encore négatif. De plus, la valeur de α_{300} croît avec l'épaisseur des lames (4.10^{-4} pour 2 mμ, 45.10^{-4} pour 21 mμ) pour atteindre une valeur correspondant à celle du cobalt massif.

Pour les lames déposées sur support à 175°, le résultat est le même : α devient positif après échauffement à 280°, même pour des lames qui présentent à l'origine toutes les caractéristiques des lames lacunaires ($\delta > 0$, $\alpha < 0$).

Il semble donc que le premier échauffement produise une transformation de la couche, qui tend à devenir continue, soit par évolution de l'état amorphe à l'état cristallisé, soit par agglomération des cristallites, soit par glissement des agrégats qui en se rejoignant formeraient un fond continu pour les lames granulaires, celles-ci prenant alors les propriétés de lames continues.

(*) Séance du 9 avril 1958.

(1) F. Savornin, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1969 et 245, 1957, p. 147.

ÉLECTRICITÉ. — *Évolution d'une sphérule solide électrisée faisant partie d'un nuage électrisé en expansion dans un brouillard.* Note (*) de MM. **Marcel Pauthenier**, **Robert Cochet** et **Jean Dupuy**, transmise par M. Eugène Darmois.

La présence d'une quantité importante de sphérules électrisées dans un brouillard près du sol crée un champ électrique suffisamment intense (1) pour que les forces électriques deviennent parfois très supérieures aux forces de pesanteur.

Nous avons défini par « coefficient de captation » γ d'une particule sphérique A qui tombe dans un brouillard le rapport de l'aire effectivement balayée par une particule sphérique pendant sa chute dans un brouillard à l'aire géométrique balayée.

Nous avons déjà étudié le coefficient de captation d'une gouttelette d'eau

électrisée tombant dans un brouillard sous l'action de la pesanteur seule [2], [3] et [4].

Il suffit d'ajouter maintenant la force électrique verticale $\vec{F} = Q_0 \vec{E}$ dans l'expression de la vitesse $\vec{V}'_0$ relative de la sphérule électrisée A par rapport à l'air.

Avec les notations de [4] (D, diamètre de A; δ_1 sa masse spécifique) :

$$3\pi\delta'\nu D\vec{V}'_0 = \frac{\pi}{6} D^3 \delta_1 \vec{g} + Q_0 \vec{E}.$$

D'où

$$\vec{V}'_0 = \frac{\delta_1 \vec{g} D^2}{18\delta'\nu} + \frac{Q_0 \vec{E}}{3\pi\delta'\nu D}. \tag{1}$$

1. Nous pouvons calculer, par exemple, comme dans [4] le cas simple où *l'on peut négliger, en première approximation l'influence de l'écoulement de l'air autour de la particule* A *et celle de l'inertie des gouttelettes de brouillard.*

Dans la conséquence de l'équation (6) du chapitre IV [4] il suffit de remplacer

$$\frac{\delta g(D^2 - d^2)}{18\delta'\nu} \quad \text{par} \quad \frac{g(\delta_1 D^2 - \delta_2 d^2)}{18\delta'\nu} + \frac{Q_0 E}{3\pi\delta'\nu D}$$

(δ_2, masse spécifique des gouttelettes d'eau).

En posant encore pour simplifier l'écriture

$$\alpha = \frac{3}{2\pi}\lambda \frac{d^2 Q_0^2}{\left[g(\delta_1 D^2 - \delta_2 d^2) + \frac{6 Q_0 E}{\pi D}\right]},$$

le coefficient de captation γ prend alors la valeur

$$\gamma = \frac{4}{D^2}\left[\frac{45}{16}\frac{\lambda d^2 Q_0^2}{g(\delta_1 D^2 - \delta_2 d^2) + \frac{6 Q_0 E}{\pi D}}\right]^{\frac{2}{5}}. \tag{2}$$

La *courbe en pointillé* de la figure représente la variation du coefficient de captation en fonction du diamètre D des particules électrisées A dans le cas numérique usuel suivant : (δ_1,masse spécifique de A)

$$\delta_1 = \frac{5}{2}, \qquad Q_0 = \frac{3}{4} E_0 D^2 \quad \text{avec} \quad E_0 = 10 \text{ C. G. S.},$$

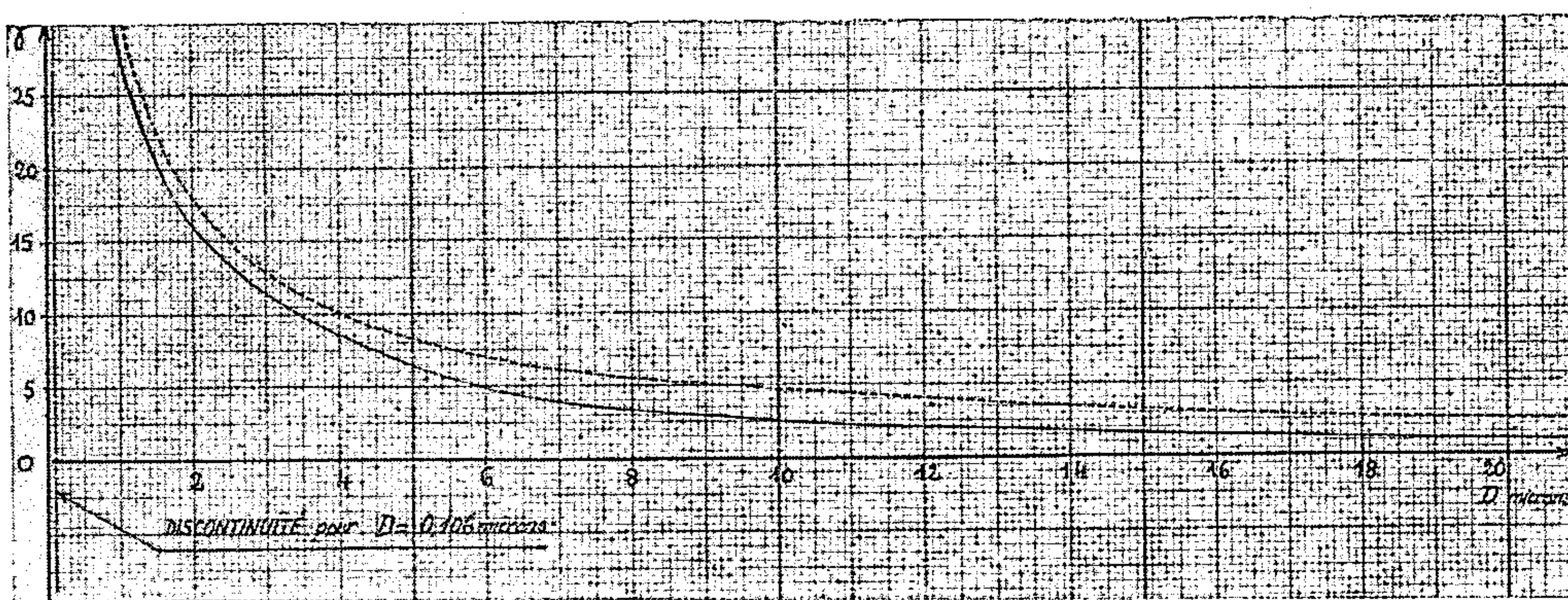
$$E = 1 \text{ C. G. S.} \quad \text{avec} \quad d = 4\,\mu, \quad \delta_2 = 1, \quad \lambda = 1.$$

2. *Calculons maintenant le coefficient de captation* γ *d'une sphérule électrisée dans le cas général.* — La méthode utilisée est la même que celle déjà discutée au chapitre V [4]; il suffit de donner à V'_0 la valeur obtenue par l'équation (1).

Les valeurs numériques trouvées montrent que l'équation (2) s'applique assez bien pour les sphérules A dont les diamètres sont inférieurs à 2 μ.

Pour les valeurs de D supérieures à 2 μ, il est nécessaire de faire le calcul graphique complet. Celui-ci a donné la *courbe en trait plein* de la figure dans la même application numérique que ci-dessus. La présence du nuage électrisé améliore nettement le balayage du brouillard. Il faut noter aussi que des sphérules A non électrisées auraient un coefficient de captation pratiquement nul.

3. *Grossissement de la sphérule électrisée dans un champ électrique.* — Il convient pour compléter l'analyse ci-dessus de *tenir compte du grossissement des sphérules électrisées* A *au cours de leur chute dans le champ électrique.*



Coefficient de captation γ initial d'une sphérule A électrisée en fonction de son diamètre.

Le grossissement se calcule comme indiqué au chapitre VI (4). La distance z parcourue pour que le diamètre de la sphérule électrisée A passe de D_0 à D_1 admet pour expression

(3) $$z = \frac{2\delta_2}{m_1}\int_{D_0}^{D_1}\frac{V'_0}{V_0\gamma}\,dD$$

(m_1 teneur en eau liquide du brouillard), et la durée du parcours :

(4) $$t = \frac{2\delta_2}{m_1}\int_{D_0}^{D_1}\frac{1}{V_0\gamma}\,dD\,;$$

relations dans lesquelles

(5) $$V'_0 = \frac{D_0^3(\delta_1-\delta_2)+D^3\delta_2}{18\,\delta'\nu D}\,g + \frac{Q_0E}{3\pi\,\delta'\nu D} \quad \text{et} \quad V_0 = V'_0 - \frac{d^2\delta_2 g}{18\,\delta'\nu}$$

Le calcul de γ se fait en calculant V'_0 à partir de (5).

Les calculs sont longs et nous ne ferons des applications numériques qu'après les premiers résultats expérimentaux.

Les premiers calculs de γ montrent que les petites sphérules (de l'ordre du micron) ne sont utilisables que si elles sont plus fortement chargées que dans les conditions habituelles. On prévoit donc une utilisation dans la région de

diamètres 4 à 12 μ (calibres fréquents dans les cendres vitrifiées des Centrales thermiques).

(*) Séance du 31 mars 1958.
(1) M. PAUTHENIER et L. DEMON, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 722.
(2) M. PAUTHENIER et R. COCHET, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 213.
(3) M. PAUTHENIER et N. LOUTFOULLAH, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 953.
(4) M. PAUTHENIER et R. COCHET, *Rev. Gén. Électr.*, 62, 1953, p. 255-262.

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Étude expérimentale du rayonnement d'une fente fine parcourue par une onde progressive.* Note (*) de M. JACQUES ERNEST, présentée par M. Camille Gutton.

Cette Note décrit la méthode de mesure du rayonnement d'une fente fine parcourue par une onde progressive de vitesse de phase variant avec la fréquence. Elle donne les diagrammes de rayonnement pour deux fréquences dans le cas d'une fente remplie ou non de diélectrique.

Dans une Note précédente, nous avons calculé le rayonnement d'une fente parcourue par une onde progressive dont la vitesse de phase varie avec la fréquence. Les résultats expérimentaux suivants permettent de vérifier la validité des hypothèses sur lesquelles reposent ces calculs.

Une première série d'expériences a permis de mesurer la constante de propagation $\Gamma = \gamma + iK_z$, dans une ligne dont la section droite est une fente rectangulaire, de largeur a et de hauteur b, pratiquée dans un plan métallique (P).

Cette ligne est excitée au moyen d'une boucle perpendiculaire à l'axe Oz, alimentée par un générateur couvrant la gamme 400-1200 MHz. Une sonde, constituée d'un fil de cuivre de 5 cm de long et 2/10e de millimètre de diamètre, et d'un cristal détecteur, permet de mesurer la composante transversale du champ électrique régnant à une distance de 1 mm du plan (P).

Nous mesurons la vitesse de phase $v_\varphi = 2\pi f/Kz$, f étant la fréquence d'excitation, en déplaçant un pont de court-circuit le long de l'axe longitudinal de la ligne et en observant le système d'ondes stationnaires ainsi créé. La sonde de mesure est laissée à 5 cm de l'entrée de la ligne.

Nous mesurons l'affaiblissement linéique γ, en déplaçant la sonde le long de l'axe Oz et en traçant, pour chaque fréquence, la courbe représentant la variation de l'amplitude du champ $|E|$ en fonction de $|Z|$. La ligne est chargée en extrémité par des plaques graphitées figurant approximativement son impédance caractéristique.

Dans ces conditions, le champ mesuré en un point z résulte de la composition d'une onde directe et d'une onde de retour, la charge d'extrémité introduisant un coefficient de réflexion de faible valeur. Le taux d'ondes stationnaires ne dépasse cependant jamais la valeur de 1,4. La courbe $|E(z)|$ a donc

l'allure d'une exponentielle décroissante à laquelle se superposent des oscillations de période $\lambda z/2$. La courbe moyenne fournit une détermination de γ suffisamment approchée.

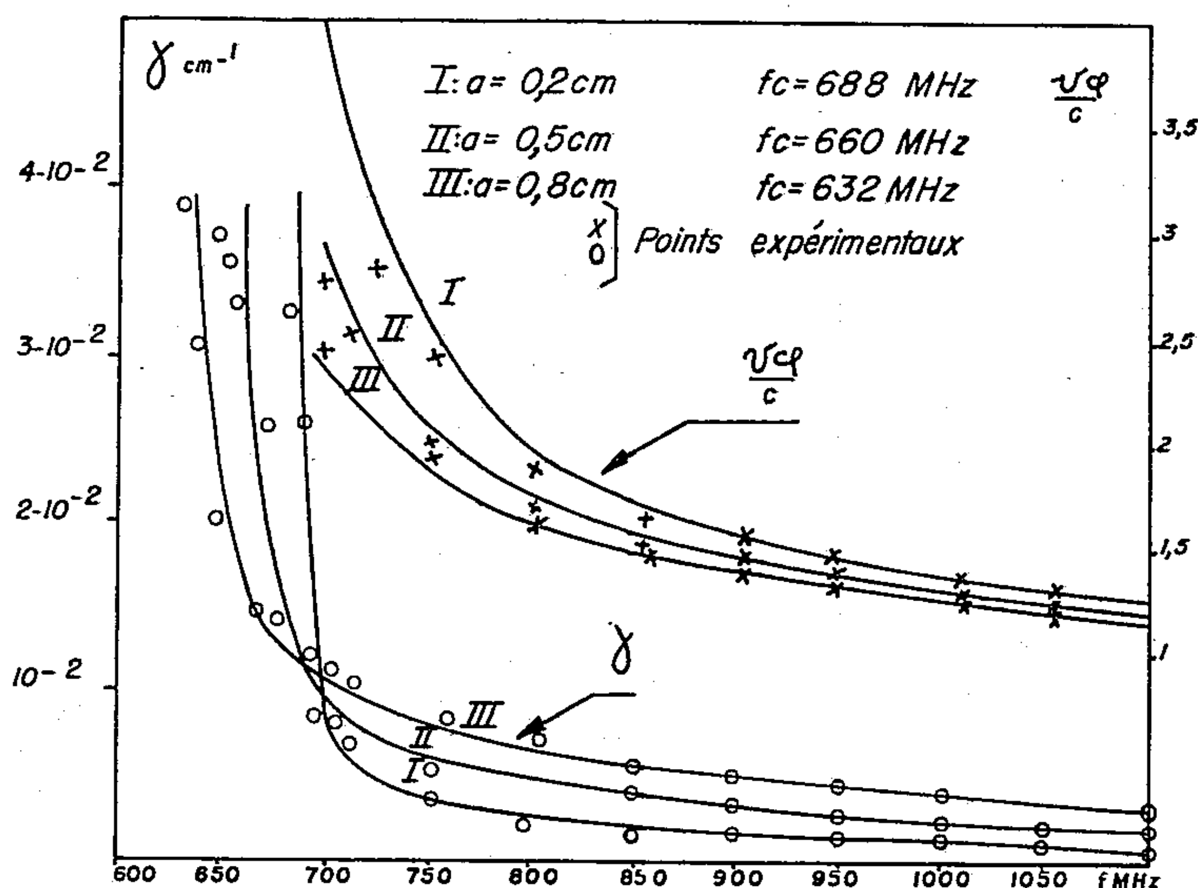


Fig. 1. — Vitesse de phase et affaiblissement linéique d'une ligne à fente remplie d'air.

Les mesures ont porté sur une ligne à fente de largeur uniforme, remplie ou non de diélectrique. Nous avons tracé les courbes théoriques représentant les

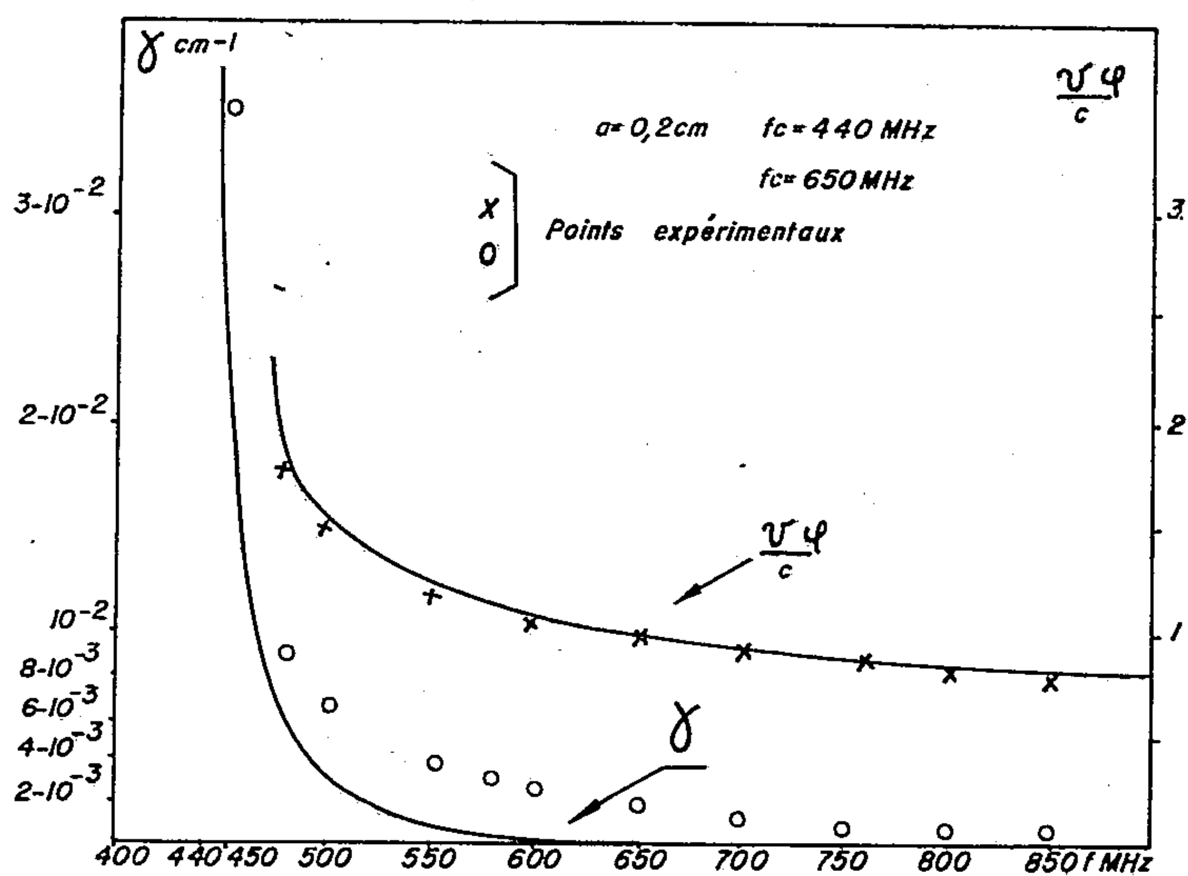


Fig. 2. — Vitesse de phase et affaiblissement linéique d'une ligne à fente remplie de diélectrique (plexiglass).

variations de γ et de v_φ/c en fonction de la fréquence. Nous avons porté les points expérimentaux sur la même figure.

Fente sans diélectrique (*fig.* 1). — Caractéristiques géométriques : longueur, L = 100 cm; hauteur, $b = 10,5$ cm; largeur a, 0,2 cm à 688 MHz, 0,5 cm à 660 MHz et 0,8 cm à 632 MHz.

La fréquence de coupure f_c est déterminée à partir de quelques points expérimentaux.

Fente avec diélectrique (*fig.* 2). — La fente est remplie de plexiglass. Quelques points expérimentaux suffisent pour déterminer la valeur de ε et la nouvelle valeur de f_c. On constate que γ atteint une valeur très faible ($\gamma \simeq 10^{-3}$ cm^{-1}) pour une fréquence voisine de $f_c\sqrt{\varepsilon/(\varepsilon-1)}$.

L'écart constaté entre les résultats expérimentaux et la théorie est vraisemblablement dû aux pertes diélectriques dans l'isolant.

Caractéristiques géométriques : longueur, L = 100 cm; largeur, $a = 0,2$ cm; hauteur, $b = 10,5$ cm.

Caractéristiques électriques : $\varepsilon = 1,85$; $f_c = 440$ MHz; $f = 650$ MHz.

Diagrammes de rayonnement. — Les vérifications expérimentales précédentes nous permettent de prévoir la forme d'une ligne présentant dans le plan perpendiculaire à (P) contenant Oz, un diagramme de rayonnement fixé à l'avance.

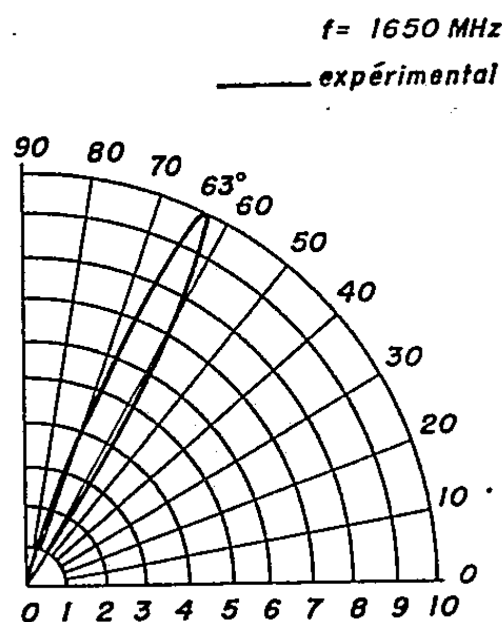


Fig. 3.

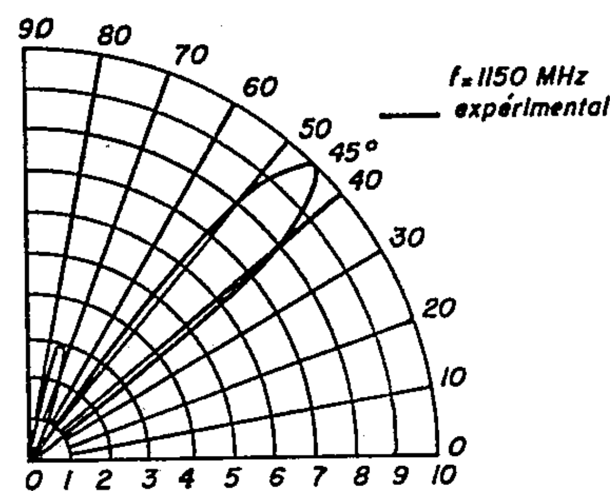


Fig. 4.

Fig. 3. — Diagramme de rayonnement d'une ligne à fente remplie d'air.

Fig. 4. — Diagramme de rayonnement d'une ligne à fente remplie de diélectrique (alkatène).

Nous admettons que chaque élément dz de la ligne rayonne, dans ce plan, comme un doublet. Nous avons donné à la ligne une forme telle que chacun de ces doublets rayonne la même énergie. La largeur a est alors une fonction hyperbolique de k :

$$a = \frac{a_0}{1 - 2\gamma_0 z}, \qquad \text{avec} \qquad \gamma_0 = \frac{\pi}{c}\,\frac{a_0}{b}\,\frac{f_c^2}{\sqrt{f^2 - f_c^2}}.$$

Soit θ l'angle que fait une direction OM avec l'axe Oz. Le diagramme de

rayonnement de la ligne de longueur L est de la forme

(1) $$E(\theta) = \sin\theta \frac{\sin u}{u},$$

avec

(2) $$u = \frac{2\pi L}{\lambda}\left(\cos\theta - \frac{c}{v_\varphi}\right).$$

La direction θ_m de l'axe du lobe principal de ce diagramme est approximativement donnée par

(3) $$\cos\theta_m = \frac{c}{v_\varphi}.$$

Les premiers zéros de $E(\theta)$ encadrant cette valeur sont tels que

$$u = \pm\pi,$$

Nous avons pu vérifier expérimentalement les résultats relatifs à θ_m et à $\Delta\theta$, pour une ligne, vide (*fig.* 1 et 3), ou remplie d'alkatène (*fig.* 2 et 4).

(*) Séance du 9 avril 1958.

ÉLECTRONIQUE. — *Dispersion des vitesses électroniques et bande passante dans les amplificateurs à onde progressive.* Note (*) de MM. **Robert Warnecke**, **Oskar Dœhler** et **Bernard Epsztein**, présentée par M. Camille Gutton.

De nombreuses applications nécessitent l'emploi d'amplificateurs hyperfréquence à large bande passante et à grande puissance. Dans l'état actuel de la technique, ces amplificateurs appartiennent à deux types bien définis :

— les amplificateurs à propagation d'onde du type normal (ou type O);

— les amplificateurs à propagation d'onde à champs électrique et magnétiques croisés (ou type M).

On peut définir un facteur de mérite pour ces amplificateurs par le produit de la puissance de crête par la largeur de bande relative. En dernière analyse, ce facteur dépend étroitement de trois grandeurs caractérisant le circuit de retard :

1° Dissipation thermique du circuit, la puissance appliquée au tube étant évidemment proportionnelle à la quantité de chaleur pouvant être dissipée sans dommage.

2° Impédance de couplage. Cette grandeur relie la puissance injectée dans la ligne au champ utilisé pour l'interaction avec le faisceau électronique.

Quel que soit le type de tube envisagé, on constate théoriquement et

expérimentalement que le rendement est une fonction croissante de l'impédance de couplage.

3° Dispersion du circuit à retard. Cette dispersion peut être caractérisée par la quantité $v_{gr}/v_{ph} - 1$. Elle définit simplement la pente de la courbe de dispersion $v_{ph} = f(\lambda)$; avec v_{ph}, vitesse de phase; v_{gr}, vitesse de groupe; λ, longueur d'onde.

Dans le cas des tubes de grande puissance, on constate qu'il est impossible, en général, de choisir indépendamment chacune de ces quantités. C'est ainsi que la nécessité d'une bonne dissipation thermique limite le choix des lignes à retard à celles qui présentent de bons contacts thermiques avec la masse du tube, ce qui élimine, par exemple, l'hélice. Par ailleurs, les tubes puissants fonctionnent nécessairement avec des taux de retard faibles, on constate que pour v_{ph} voisin de c, une ligne présentant une impédance de couplage suffisante sera nécessairement dispersive par suite du fait que, dans cette région, le champ électrique axial utilisé pour l'interaction tend à s'annuler, ne laissant subsister que les composantes transversales.

Or, comme nous l'avons déjà laissé prévoir ([1]), des expériences faites sur des tubes à propagation d'onde du type M (ou TPOM) ont montré qu'on pouvait obtenir une bande d'amplification beaucoup plus large que celle prévue par la théorie simple ([2]). C'est ainsi qu'un tube muni d'une ligne dont la dispersion est égale à 2 a pu donner une amplification constante à moins de 1 dB près dans une bande de fréquence supérieure à 12 % de la fréquence d'utilisation, cette bande étant, en fait, limitée par le pilote. A cette bande correspond donc une variation relative de la vitesse de phase de l'ordre de 20 %. Dans ces conditions, l'application des formules du gain du TPOM en l'absence de charge d'espace montre que la largeur de bande théorique à 3 dB près de ce tube est d'environ 3 %. Un tel écart s'explique en admettant que, par suite de la présence de charge d'espace statique, les diverses couches du faisceau électronique sont animées de vitesses d'entraînement différentes. On calcule effectivement, en admettant l'hypothèse d'un faisceau du type Brillouin, que l'écart de vitesses entre les deux bords du faisceau est environ 30 %. On conçoit que, lorsque la vitesse de l'onde varie suivant la fréquence appliquée, elle puisse se synchroniser avec différentes couches du faisceau. Il faut, par ailleurs, remarquer que dans toute la bande couverte par le tube, le rendement est au moins égal ou supérieur à 40 %. Cela peut s'interpréter en admettant que les couches synchrones entraînent le reste du faisceau par des effets de charge d'espace dynamique. Il semble donc, à la suite de ces expériences, que la présence de plusieurs faisceaux animés de vitesses différentes contribue efficacement à l'élargissement de la bande des tubes à onde progressive du type M; des valeurs de $(\Delta f/f)_{3\,dB}$ égales

à 30 % semblant pouvoir être atteintes dans des conditions de fonctionnement appropriées.

En ce qui concerne les tubes à grande puissance de type O, la dispersion des circuits est en général nettement supérieure à celle des circuits de tubes M. La raison en est la suivante : pour une puissance donnée, la vitesse moyenne du faisceau dans un tube M est d'environ 2,5 fois inférieure à

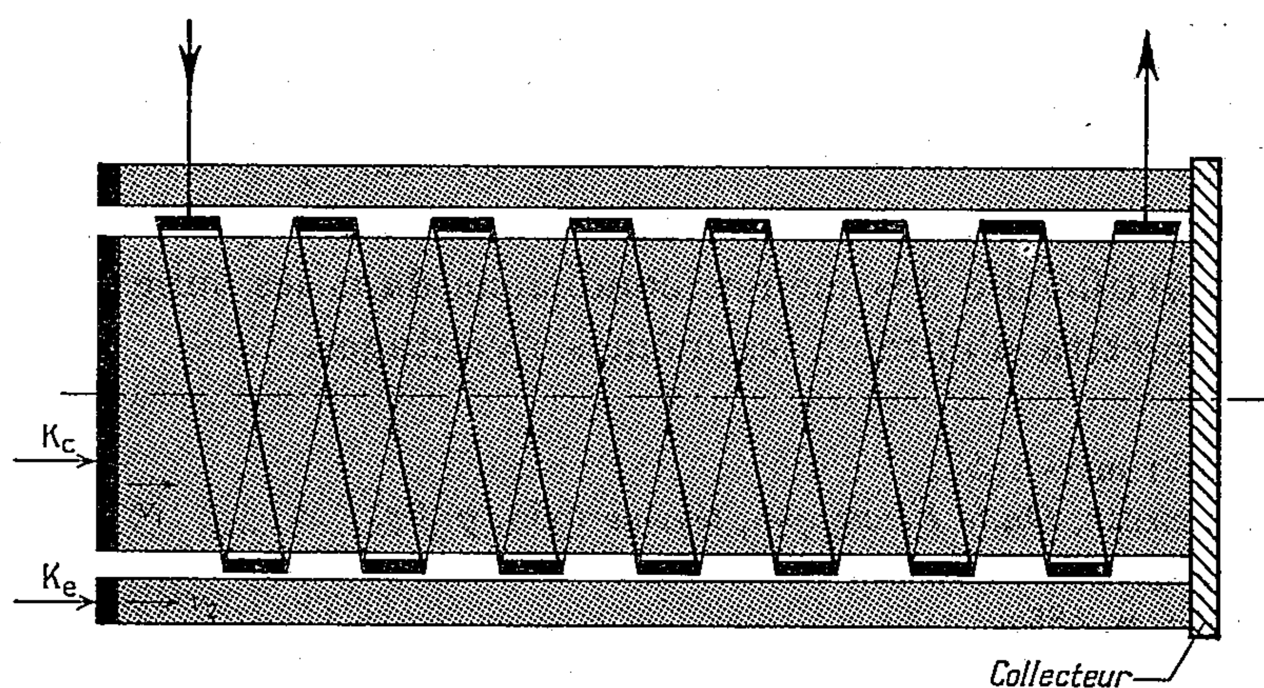


Fig. 1.

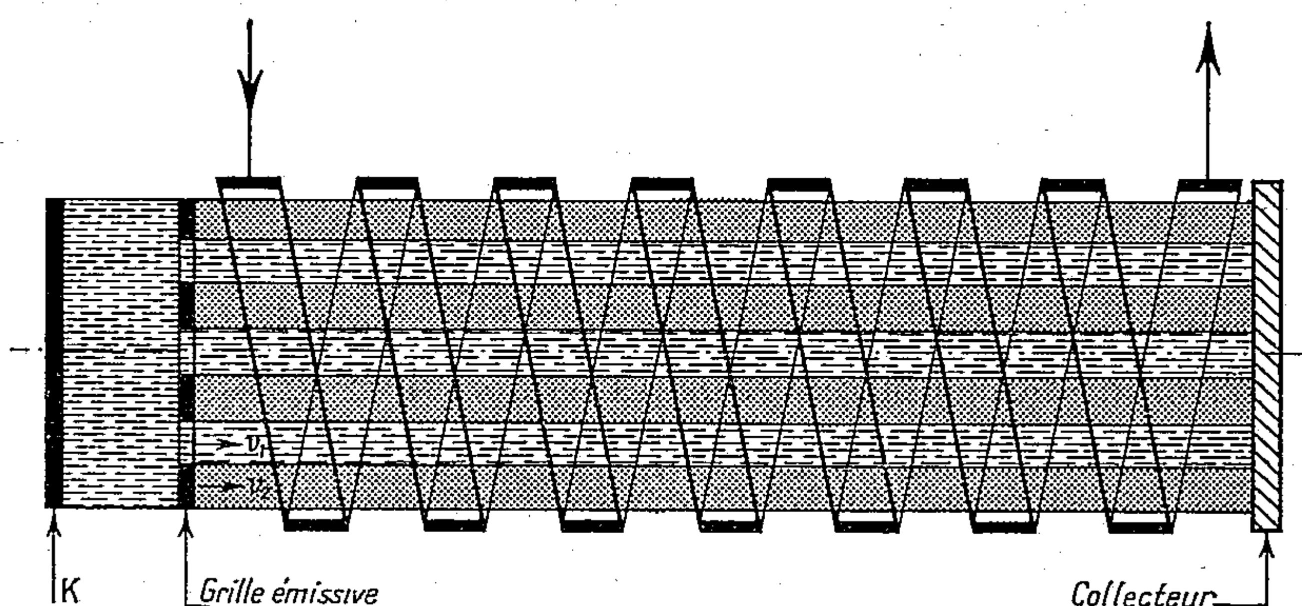


Fig. 2.

celle qui existe dans un tube O, cette différence étant due au fait que dans un cas le faisceau cède de l'énergie potentielle et dans l'autre de l'énergie cinétique. Par ailleurs, on sait réaliser des perveances très supérieures dans un tube M ($P \simeq 10^{-4}$ dans un tube M alors que $P \simeq 2.10^{-6}$ dans un tube O). Il en résulte que les taux de retard usuels dans les TPO fournissant des puissances de crête de l'ordre de quelques mégawatts sont environ $c/v_{ph} = 1,5$. Or, nous avons vu que la nécessité de conserver une bonne impédance de couplage provoque inévitablement l'apparition d'une forte dispersion.

Afin d'élargir la bande d'amplification de ces tubes, on peut songer à

reproduire artificiellement la dispersion de vitesse du faisceau qui existe d'une façon naturelle dans les tubes M. La forme de réalisation la plus simple consiste à utiliser pour l'interaction deux faisceaux émis par des cathodes à des potentiels différents. Ces faisceaux peuvent être, soit indépendants (*fig.* 1), soit, au contraire, mélangés intimement de manière à profiter du gain de charge d'espace (*fig.* 2). Un calcul du gain et de la largeur de bande en petit signal a été effectué pour chacun de ces deux cas et sera publié dans une prochaine publication.

En résumé, des expériences ont montré que la largeur de bande des tubes M était fortement accrue par rapport aux prévisions théoriques, à cause de la dispersion des vitesses du faisceau. On peut espérer que la reproduction artificielle des mêmes conditions dans les tubes O de grande puissance permettra d'obtenir les mêmes avantages.

(*) Séance du 31 mars 1958.

(1) R. R. WARNECKE, *Onde Électrique*, février 1957, p. 87.

(2) R. R. WARNECKE, W. KLEEN, A. LERBS, O. DOEHLER et H. HUBER, *Proc. Inst. Rad. Engrs.*, mai 1950, p. 485.

OPTIQUE. — *Détermination des constantes optiques et de l'épaisseur des couches monomoléculaires de bleu organol.* Note (*) de M. **Renaud Rinaldi**, Mlle **Yvette Bernard**, MM. **René Boyer** et **Pierre Chiado**, transmise par M. Jean Cabannes.

Les propriétés optiques d'une série de 45 lames minces comprenant de 1 à 45 couches monomoléculaires autocomprimées de bleu organol, superposées sur un support prismatique de quartz, ont été étudiées dans une Note précédente (1). On avait alors déterminé expérimentalement, d'une part en fonction de la longueur d'onde et d'autre part en fonction du nombre de couches, les variations des facteurs de réflexion R de la lame dans l'air et R' de la lame dans le support, ainsi que celles du facteur de transmission T ; l'absorption

$$A = 1 - R - T$$

avait été déduite de ces mesures.

Nous avons repris notre expérimentation et déposé à nouveau jusqu'à 130 couches monomoléculaires dans le but de déterminer simultanément les indices de réfraction et d'extinction, ainsi que l'épaisseur des couches monomoléculaires de bleu organol en employant une méthode graphique. Cette méthode, due à D. Malé (2), (3), utilise uniquement les valeurs des facteurs de réflexion et de transmission, sans avoir recours à une mesure toujours délicate de changement de phase par réflexion ou par transmission.

Comme l'ont montré D. Malé et H. Schopper ([4]), la détermination simultanée des constantes optiques et de l'épaisseur des lames minces à l'aide des seules mesures d'intensités n'est plus possible pour les faibles épaisseurs par suite de la relation approchée qui existe entre les facteurs R, R' et T. En effet, si le coefficient d'absorption n'est pas très grand, la relation de Wolter ([5]) :

$$n_0(1 - R' - T) = n_2(1 - R - T),$$

où

$$n_0 A' = n_2 A$$

est vérifiée, au degré de précision des mesures près, lorsque les épaisseurs sont faibles ($d < 0{,}028\,\lambda$), et, de ce fait, on n'a plus alors que deux éléments indépendants pour déterminer les trois inconnues.

Comme l'indique le tableau suivant, établi pour $\lambda = 4\,800$ Å, $n_0 = 1$ et $n_2 = 1{,}55$, les valeurs des absorptions A et A', calculées à partir des résultats expérimentaux obtenus pour les facteurs de réflexion et de transmission, vérifient la relation de Wolter jusqu'à la lame formée par six couches monomoléculaires.

Nombre de couches.	R.	R'.	T.	A.	A'.	n_2A — A'.
4	0,0470	0,0456	0,944	0,008	0,009	0,003
6	0,0457	0,0444	0,933	0,020	0,021	0,010
8	0,0449	0,0439	0,930	0,024	0,025	0,012
10	0,0441	0,0446	0,921	0,034	0,034	0,019
14	0,0425	0,0406	0,919	0,045	0,039	0,031
16	0,0417	0,0401	0,894	0,064	0,065	0,034
30	0,0244	0,0212	0,800	0,175	0,178	0,093
50	0,0131	0,0179	0,657	0,329	0,324	0,186
80	0,0081	0,0142	0,507	0,484	0,478	0,272
100	0,0078	0,0133	0,436	0,555	0,550	0,311
120	0,0049	0,0089	0,370	0,624	0,620	0,347
130	0,0043	0,0088	0,348	0,645	0,642	0,358

Au-delà de la huitième couche, la relation de Wolter n'est plus vérifiée au degré de précision des mesures ($n_2 A - A' > 0{,}01$). En supposant en première approximation, que les lames sont continues, homogènes, isotropes et limitées par des faces planes et parallèles, il est donc possible de déterminer simultanément les indices de réfraction ν et d'extinction $\varkappa$ ainsi que l'épaisseur des lames minces de bleu organol avec les seules mesures photométriques de R, R' et T.

La présente expérimentation et les calculs correspondants portent sur les deux séries de 45 et 130 lames minces dont les épaisseurs d varient régulièrement de 1 à 45 et de 1 à 130 couches monomoléculaires.

Nous plaçant dans les conditions où la méthode graphique de Malé donne la plus grande précision nous avons retenu pour la longueur d'onde de 4800 Å

des lames constituées par un nombre n de couches monomoléculaires égal à 30, 35, 40 et 45. Le tableau suivant résume les valeurs moyennes obtenues dans ces conditions :

	n.	ν.	d (mμ).	$\frac{d}{n}$ (Å).
30..................	1,48	0,09	91	30
35..................	1,48	0,11	103	29
40..................	1,44	0,13	108	27
45..................	1,40	0,14	108	24

En réalité on obtient deux valeurs pour chacune des constantes optiques, mais l'un des couples ν et $\varkappa$ de ces valeurs s'élimine facilement.

Les résultats obtenus montrent que l'indice de réfraction ν des lames minces de bleu organol est inférieur à celui du support en quartz sur lequel ont été déposées les lames, ce qui confirme leur propriété antireflet qu'avait fait apparaître notre précédente expérimentation (1).

On constate également que les constantes optiques sont fonction de l'épaisseur de ces lames minces organiques, comme dans le cas des lames minces métalliques.

De plus, les épaisseurs moyennes d/n des couches monomoléculaires décroissent sensiblement lorsque le nombre de couches superposées augmente, ce qui peut vraisemblablement être rapporté à une modification de l'organisation interne de la lame du fait de la non-homogénéité des couches constituantes.

(*) Séance du 31 mars 1958.

(1) R. Rinaldi, R. Boyer et Mlle Bernard, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2239.
(2) D. Malé, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1249.
(3) D. Malé, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1630.
(4) H. Schopper, *Z. Physik*, 130, 1951, p. 565-584.
(5) H. Wolter, *Z. Physik*, 105, 1937, p. 269.

OPTIQUE. — *Étude de la vitesse d'oxydation du Thallium en couches minces par une méthode optique*. Note de MM. **Jean Trompette** et **Georges Rasigni**, transmise par M. Jean Cabannes.

On a étudié l'action de l'air sur des couches minces de thallium déposées par évaporation thermique sur un support en silice, et tracé la courbe donnant la masse de métal oxydé en fontion du temps. Cette dernière a bien l'allure classique d'une courbe d'oxydation lorsque la pellicule d'oxyde formée est protectrice.

On sait depuis longtemps que les métaux en couches très minces ont des propriétés très différentes des métaux à l'état massif. Dans le cas des métaux précieux, or, argent palladium, étudiés par l'un de nous (1), cela parait dû

essentiellement au fait que les couches sont lacunaires. Dans le cas des métaux altérables à l'air il faut, de plus tenir compte des changements de structure dus à une corrosion du métal. Nous avons donc pensé qu'il était intéressant de suivre cette corrosion sur un métal très oxydable à l'air sec, surtout lorsqu'il se trouve dans un état très divisé comme c'est le cas en couches minces. Nous avons choisi le Thallium car on ne possède, à notre connaissance, que peu de renseignements sur les propriétés optiques de ce métal en couches minces.

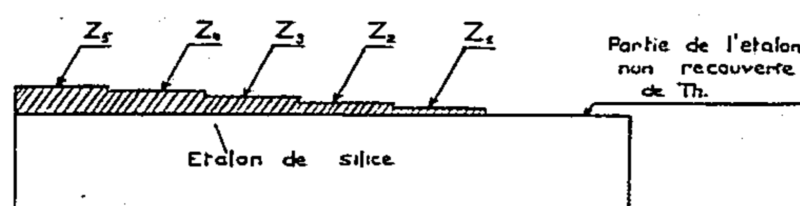


Fig. 1. — Disposition des cinq couches métalliques sur la lame d'étalon de silice : vues en coupe suivant la ligne d'égale épaisseur du support.

On dépose, par évaporation thermique, dans un vide de $2 \cdot 10^{-5}$ mm Hg, sur un support prismatique en silice fondue, au moyen d'un disque, genre disque de Talbot, cinq couches métalliques ayant des épaisseurs régulièrement croissantes, comme le montre la figure 1. Pour étudier l'oxydation on mesure les

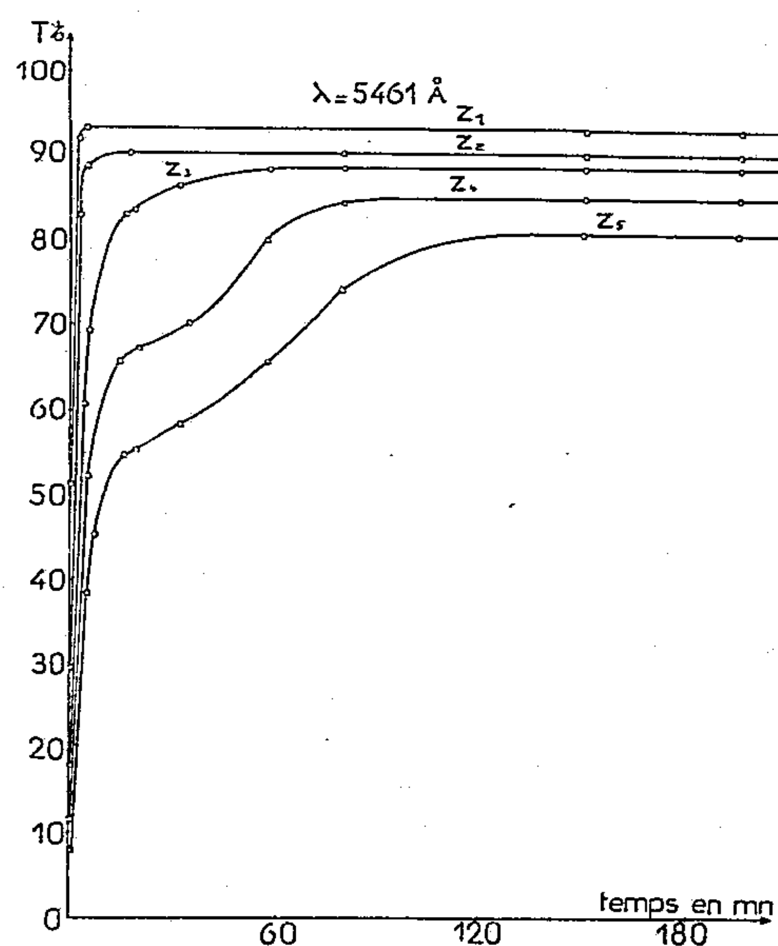


Fig. 2.

facteurs de réflexion côté air R, côté support R′ et le facteur de transmission T ([2]). Les mesures sont faites dans le vide et dans l'air sec, sous la pression atmosphérique, à la température ordinaire et à différentes époques après la projection.

Les résultats obtenus montrent que les propriétés optiques du métal en

couche mince n'évoluent que très lentement sous vide ; T ne varie pratiquement pas, alors que R augmente et R′ diminue légèrement. L'évolution sous vide ne paraît donc pas être due à une oxydation du métal, car cette dernière tend à augmenter R et à diminuer T.

L'action de l'air, qui est très rapide sur les couches les plus minces, se traduit pour la zone I, d'abord par une diminution de T pendant une fraction de seconde, puis par une grande augmentation dans les secondes qui suivent. Il est probable que l'action de l'air est d'abord une action mécanique qui *bouleverse la structure de la couche,* cette action étant suivie d'une réaction chimique d'oxydation qu'on suit en repérant T en fonction du temps. Les courbes de la figure 2 traduisent les résultats obtenus pour les cinq zones dont la masse de métal par centimètre carré est : 10,3, 15,5, 20,7, 25,9, 31, $g.10^{-6}$. On voit que la variation de T est d'autant plus lente que l'épaisseur de la couche est plus grande. En considérant que la couche est complètement oxydée lorsque T

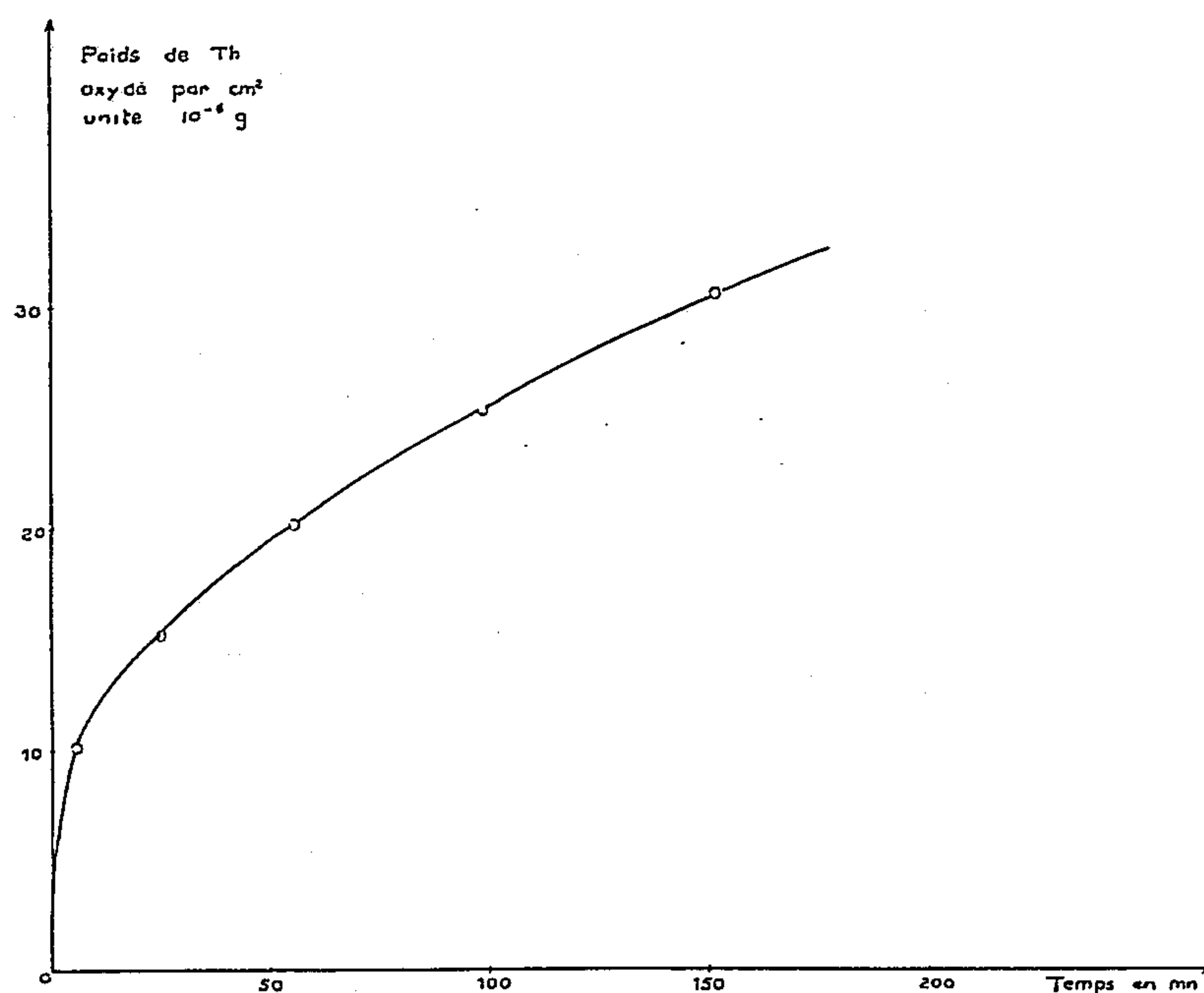


Fig. 3. — Courbe donnant (en 10^{-5} g) la mesure de thorium oxydée par centimètre cube sur une surface de 1 cm².

ne varie plus on a pu tracer la courbe de la figure 3 donnant la masse de métal oxydé en fonction du temps. On retrouve bien l'allure classique d'une courbe d'oxydation lorsque la pellicule d'oxyde formée est protectrice : courbe de la forme ([3]).

$$\frac{x^2}{D} + \frac{2x}{Kc} = 2C_0 t + A'$$

où x est la masse de métal oxydé et t le temps ; les autres termes D, K, C_0 étant des constantes pour une température donnée.

Si l'on considère les courbes de la figure 2 on remarque que la variation de T est régulière pour les couches 1, 2 et 3, tandis que pour les couches 4 et 5 la courbe $T = f(t)$ paraît être constituée par deux courbes d'allure hyperbolique raccordées entre elles, ce qui montre que l'oxydation paraît se faire en deux temps. Dans un premier stade, la vitesse d'oxydation décroît à mesure que l'épaisseur d'oxyde augmente pour diminuer de nouveau. Ce phénomène pourrait s'expliquer par la détérioration de la couche continue d'oxyde sous l'effet de tensions internes lorsque son épaisseur atteint une certaine valeur, ce qui passe inaperçu si l'on examine seulement la courbe de la figure 3.

Les mesures de T, R et R′ sur les couches d'oxyde montrent que la diffusion de la lumière, lorsque le faisceau incident est normal à la lame, ne peut être mise en évidence pour les quatre premières couches car, à la précision des mesures (de 2 à 3/3 000), on obtient $T + R' = T + R = I$.

Pour la zone 5, on a $T + R = T + R' = 0{,}98$.

En éclairant les couches d'oxyde par un faisceau de lumière blanche très intense, on remarque que les couches 1, 2 et 3 diffusent beaucoup moins de lumière que les couches 4 et 5, ce qui semble confirmer l'hypothèse d'une altération des couches les plus épaisses.

En résumé, grâce à une méthode optique très simple, nous avons pu étudier la vitesse d'oxydation du thallium en couches très minces, et montrer que la couche d'oxyde qui se forme est protectrice, mais qu'elle se craquelle lorsqu'elle atteint une certaine valeur.

Nous pensons être bientôt en mesure de fixer l'épaisseur critique de cette couche d'oxyde.

(1) P. Rouard, D. Malé et J. Trompette, *J. Phys. Rad.*, 14, 1957, p. 587; D. Malé et J. Trompette, *J. Phys. Rad.*, 18, 1957, p. 128; R. Philips et J. Trompette, *J. Phys. Rad.*, 18, 1957, p. 92.

(2) J. Trompette, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 753.

(3) G. V. Akinov, *Théorie et méthodes d'essai de la corrosion des métaux*, p. 16.

LUMINESCENCE. — *Sur l'identification des complexes luminescents d'iodure de cadmium et d'iodure de plomb.* Note (*) de MM. **Gabriel Monod-Herzen** et **Nguyen Chung-Tu**, présentée par M. Eugène Darmois.

La forte luminescence, en lumière de Wood, de mélanges hétérogènes suffisamment intimes d'iodure de plomb et d'iodure de cadmium a été signalée par S. Schlivitch (1) et l'un de nous a montré que ce phénomène pouvait être obtenu avec des cristaux d'aspect homogène contenant les deux iodures (2). La luminescence présente alors deux modalités corres-

pondant à des intensités lumineuses et à des concentrations d'activateur nettement différentes, ce qui laisse supposer l'existence de deux types de relations entre les sels en présence (3).

Pour préciser la nature de ces composés, nous avons déterminé par volumétrie (4) à des températures comprises entre 15 et 65° C, la solubilité de l'iodure de plomb dans des solutions d'iodure de cadmium à différentes concentrations; les résultats sont représentés par les courbes de la figure 1.

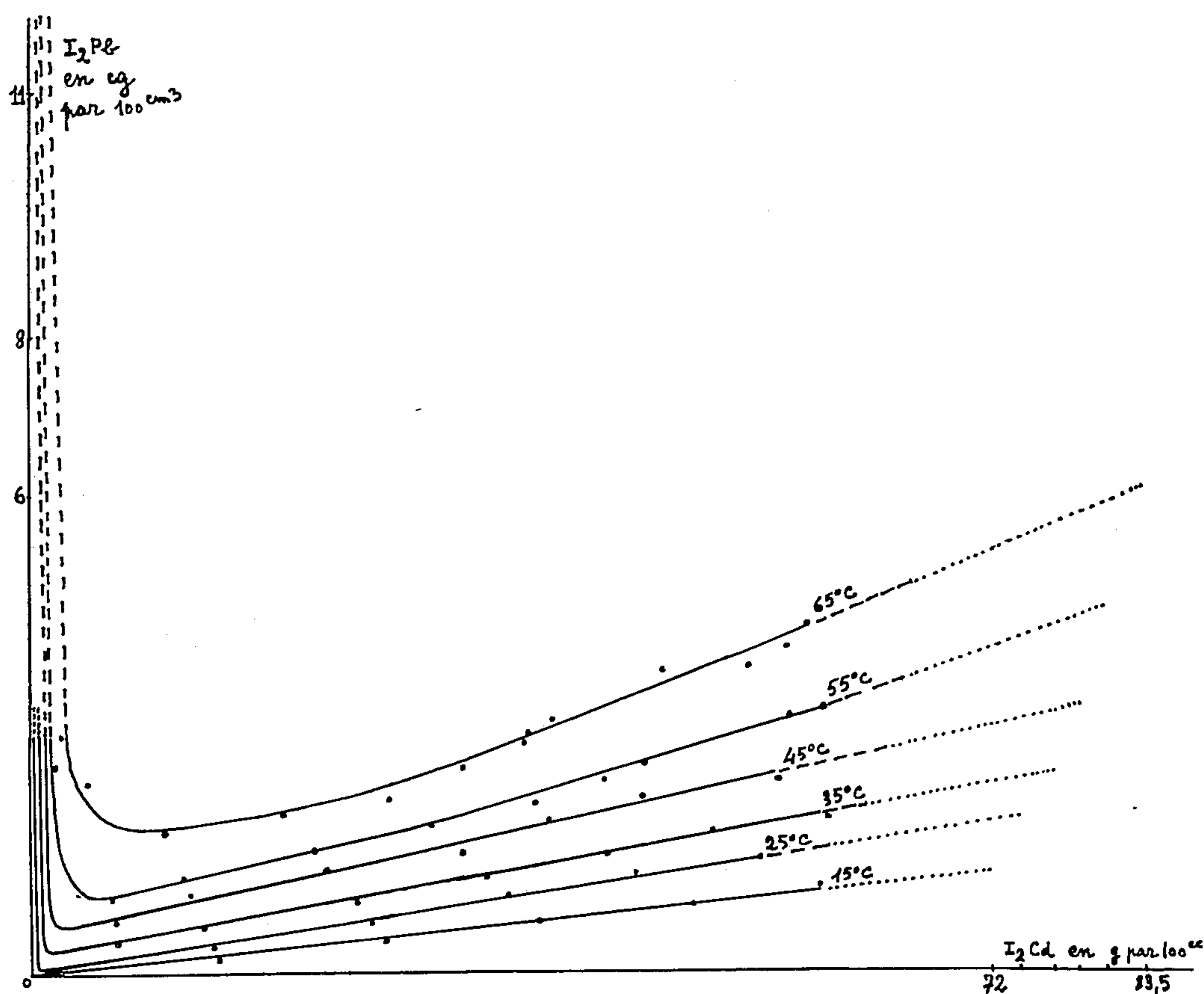


Fig. 1. — Solubilités de l'iodure de plomb dans des solutions d'iodure de cadmium.

Entre 15 et 50° C les solubilités, dans des solutions de I_2Cd de concentration égale ou supérieure au cinquième de la saturation, sont représentées par des droites dont les pentes sont proportionnelles au rapport des concentrations de saturation dans l'eau pure de chacun des iodures, à chaque température considérée; c'est ce que montre la figure 2 où les coordonnées des courbes de la figure 1 ont été multipliées par les inverses de ces concentrations, ce qui rend parallèles les droites primitivement divergentes.

Les courbes de la figure 1 montrent que les cristaux obtenus par évaporation totale d'une solution auront une composition définie si l'on opère aux environs de 15° C, alors que pour des températures supérieures ce résultat ne pourra s'obtenir que par des cristallisations fractionnées, qu'on procède par évaporation ou par refroidissement. Ceci explique les différences constatées entre des cristaux provenant d'une même préparation quand les précautions qui viennent d'être indiquées ne sont pas suivies, différences rendant difficile l'étude quantitative de la luminescence de ces corps.

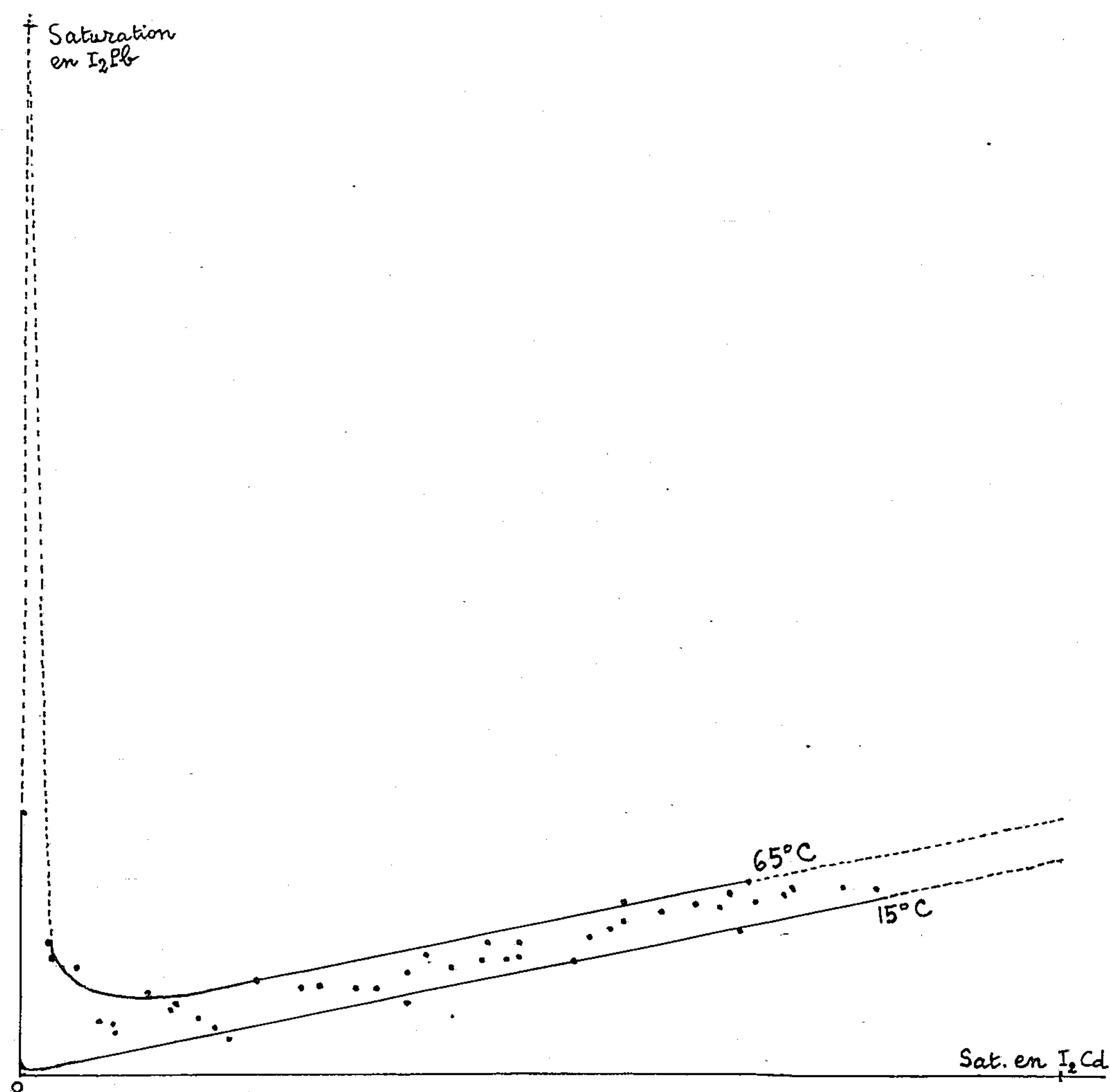


Fig. 2. — Solubilités en coordonnées réduites.

L'ensemble des propriétés représentées par les figures 1 et 2, pour les températures comprises entre 15 et 50° C, est celui qu'on peut attendre si les cristaux formés sont des cristaux mixtes où les deux iodures (qui sont

isomorphes et dont les métaux ont la même valence) peuvent être dans une proportion quelconque, dans les limites imposées par les solubilités. Ce rapport $I_2 Pb/I_2 Cd$ varie ici, en poids, entre $1,2.10^{-4}$ et $6,3.10^{-4}$, ce qui correspond aux quantités d'activateur dans les corps luminescents « classiques ».

Par contre, la courbure des graphiques pour les températures supérieures à 50° C implique l'entrée en jeu d'un mécanisme nouveau, ce qui confirme l'existence de deux relations possibles entre les sels. La seconde catégorie de composés des deux iodures est caractérisée par l'absence d'un optimum de concentration de l'activateur : leur luminescence augmente continuement avec cette concentration même si celle-ci atteint des valeurs voisines de 1 %. Ce fait n'est peut-être pas sans relation avec l'existence d'un complexe de ces iodures décrit dès 1895 (5).

(*) Séance du 31 mars 1958.

(1) S. Schlivitch, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1023.

(2) S. Schlivitch et G. Monod-Herzen, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2071.

(3) G. Monod-Herzen, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2830.

(4) G. Monod-Herzen et Nguyen Chung-Tu, *Bull. Soc. Sc. de Bretagne*, 32, 1957.

(5) A. Mosnier, *Comptes rendus*, 120, 1895, p. 444 et *Ann. Chim. Phys.*, 12, 1897, p. 374.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Sur une méthode pour l'enregistrement photographique des fréquences d'absorption des ions moléculaires négatifs d'oxygène.* Note de MM. **Théodore V. Ionescu** et **Octave C. Gheorghiu**, présentée par M. Eugène Darmois.

Dans une Note précédente, nous avons montré que les fréquences d'absorption des ions négatifs moléculaires d'oxygène peuvent être identifiées en mesurant la variation du courant de grille d'un oscillateur, dans l'inductance duquel on a introduit un tube de verre, où l'on a fait le vide, et où l'on fait passer un courant continu (1).

Dans ces expériences, les dimensions du tube étaient plutôt grandes : 100 cm de long et 25 cm de diamètre. C'est pourquoi la divergence du champ dans la région de Faraday, où ces ions sont engendrés, était bien faible. La Note précédente contenait les résultats obtenus entre 3 et 13 MHz; les courbes dont on avait déduit les fréquences d'absorption, avaient été relevées par points. La méthode offre l'avantage de permettre une bonne mesure des fréquences d'absorption, mais présentait, par contre, le désavantage d'un temps de mesure bien long (5-6 mn pour chaque courbe). En effet, la pression dans le tube variait dans cet intervalle par suite du courant de décharge. D'autre part, la densité des ions, dont la

fréquence d'absorption a une valeur déterminée, peut varier à son tour avec la pression.

C'est afin d'obvier à cet inconvénient que nous avons adopté la méthode photographique pour tracer ces courbes.

A cet effet, au-dessous de l'équipage mobile du microampèremètre (*voir* la Note précédente) mesurant le courant de grille ([1]), nous avons collé un tout petit miroir. Celui-ci tourne, en même temps que le cadre, autour d'un axe se trouvant dans le plan vertical.

La lumière, fournie par une lampe de 4 V et 4 A, est placée devant un trou de 0,8 mm de diamètre et passe à travers une lentille convergente. Après avoir été réfléchie, d'abord sur le petit miroir du microampèremètre et ensuite sur un autre miroir fixé à un axe tournant dans le plan horizontal, l'image du trou est formée sur un papier photographique de 17×23 cm. L'angle de rotation du dernier axe est proportionnel à l'angle de rotation du condensateur du circuit oscillant. Les fréquences de l'oscillateur, correspondant à diverses valeurs de cet angle de rotation, quand le tube n'est pas traversé par le courant de décharge, peuvent être marquées par des points, sur le papier photographique, au moyen d'un obturateur commandé par un électro-aimant placé devant le trou.

Moyennant ce dispositif, une courbe peut être relevée en 5-10 s.

On a utilisé l'air ou l'oxygène, soit à la température de la chambre, donc en présence de la vapeur de mercure de la jauge Mc Leod, soit par l'emploi d'un piège à azote liquide, à grande ouverture, placé au voisinage immédiat du tube.

Dans les deux cas, on a enregistré un grand nombre de courbes, entre 2,7 et 44 MHz, et l'on a trouvé ainsi toutes les fréquences d'absorption calculées ([2]).

Pour des pressions de l'ordre de 10^{-3} mm Hg et des courants ne dépassant pas un milliampère, la variation de la fréquence du circuit oscillant, due aux électrons libres du tube de décharge, est assez petite.

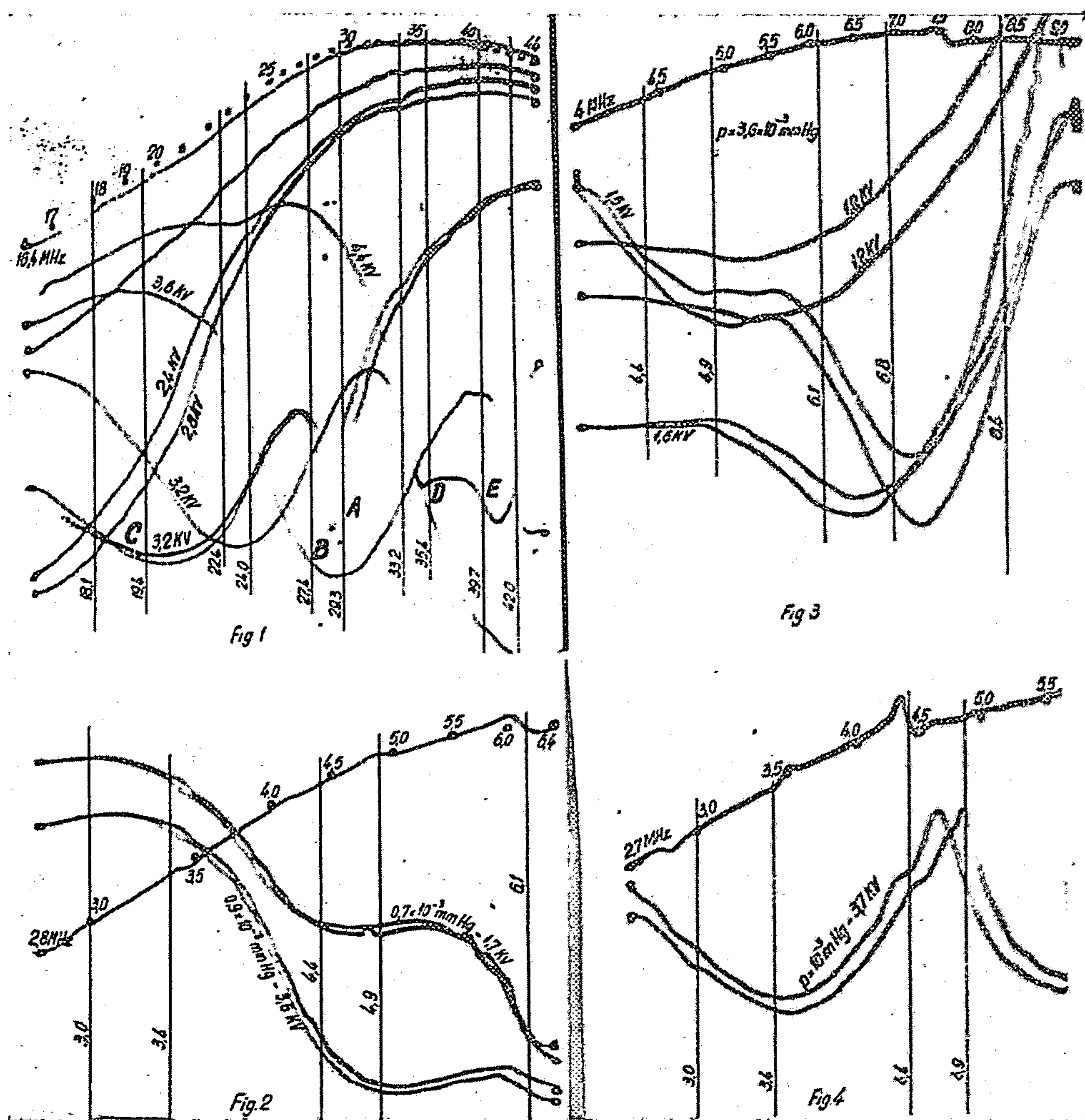
En voilà quelques exemples :

Les courbes de la figure 1 correspondent au travail dans l'air; l'inductance de l'oscillateur ne comprenait qu'une seule spire. Une rotation complète du condensateur provoquait une variation de la fréquence entre 16,4 et 44 MHz.

Les fréquences de l'oscillateur sont marquées sur la courbe supérieure, tracée en l'absence de la décharge dans le tube, les fréquences d'absorption calculées étant inscrites sur les lignes verticales.

La pression n'a varié que bien peu autour de la valeur de 10^{-3} mm Hg. Les tensions appliquées aux tubes sont indiquées dans la figure. On y observe en outre, ainsi que sur d'autres enregistrements, qu'il y a, dans certains domaines de fréquences, deux types de courbes.

Les courbes du type A correspondent à un amortissement très faible, tandis que les courbes du type B correspondent à un amortissement sévère. Dans la région A et B, le maximum d'absorption correspond à la même



fréquence calculée (29,35 MHz) : la région notée par C est la résultante de deux courbes du type B, tandis que les courbes E et D sont du type A.

Les courbes des figures 2 (9 spires), 3 (7 spires) et 4 (12 spires) ont été relevées en variant la fréquence, d'abord depuis les petites vers les grandes valeurs et ensuite dans le sens inverse.

Dans certains cas (*fig.* 2 et 3), il a fallu varier la position du zéro (électrique) du microampèremètre, de manière que les maximum d'absorption ne sortent pas du cliché.

Les courbes de la figure 2 correspondent au travail dans l'air, sans

refroidissement, tandis que les courbes des figures 3 et 4 correspondent au travail dans l'oxygène refroidi à l'azote liquide.

Les fréquences d'absorption mesurées entre 2,7 et 9 MHz (*fig.* 2, 3 et 4) correspondent assez bien non seulement aux fréquences calculées, mais aussi aux fréquences critiques enregistrées dans l'ionosphère.

(1) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 898.
(2) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 520.

RÉSONANCE NUCLÉAIRE. — *Une nouvelle méthode de polarisation dynamique des noyaux atomiques dans les solides.* Note (*) de MM. **Anatole Abragam** et **Warren George Proctor**, présentée par M. Francis Perrin.

Un nouveau principe de polarisation nucléaire dynamique est exposé. Sa vérification expérimentale sur un cristal de fluorure de lithium est décrite.

Théorie. — Le principe de l'effet Overhauser (1) se résume ainsi. Soient deux espèces de spins (1/2 pour simplifier), S et I, de rapports gyromagnétiques γ_S et γ_I avec un couplage scalaire $A\vec{I}.\vec{S}$, placés dans un champ élevé H_0, la relaxation spin-réseau des spins I étant uniquement due au couplage avec les spins S, et la probabilité d'un renversement simultané des deux spins étant $W_{(+-)\rightleftharpoons(-+)}$. $N_\pm$ et $n_\pm$ étant respectivement les nombres des spins S et I dans les états $S_z = \pm 1/2$ et $I_z = \pm 1/2$, on a en régime permanent

$$(1) \qquad N_+ n_- W_{(+-)\succ(-+)} = N_- n_+ W_{(-+)\succ(+-)}.$$

Comme les W sont des probabilités de transition induites par le couplage avec un réseau en équilibre thermique, on a

$$(2) \qquad \frac{W_{(+-)\succ(-+)}}{W_{(-+)\succ(+-)}} = \exp -\left\{\frac{\hbar(\gamma_S - \gamma_I)H_0}{kT}\right\}.$$

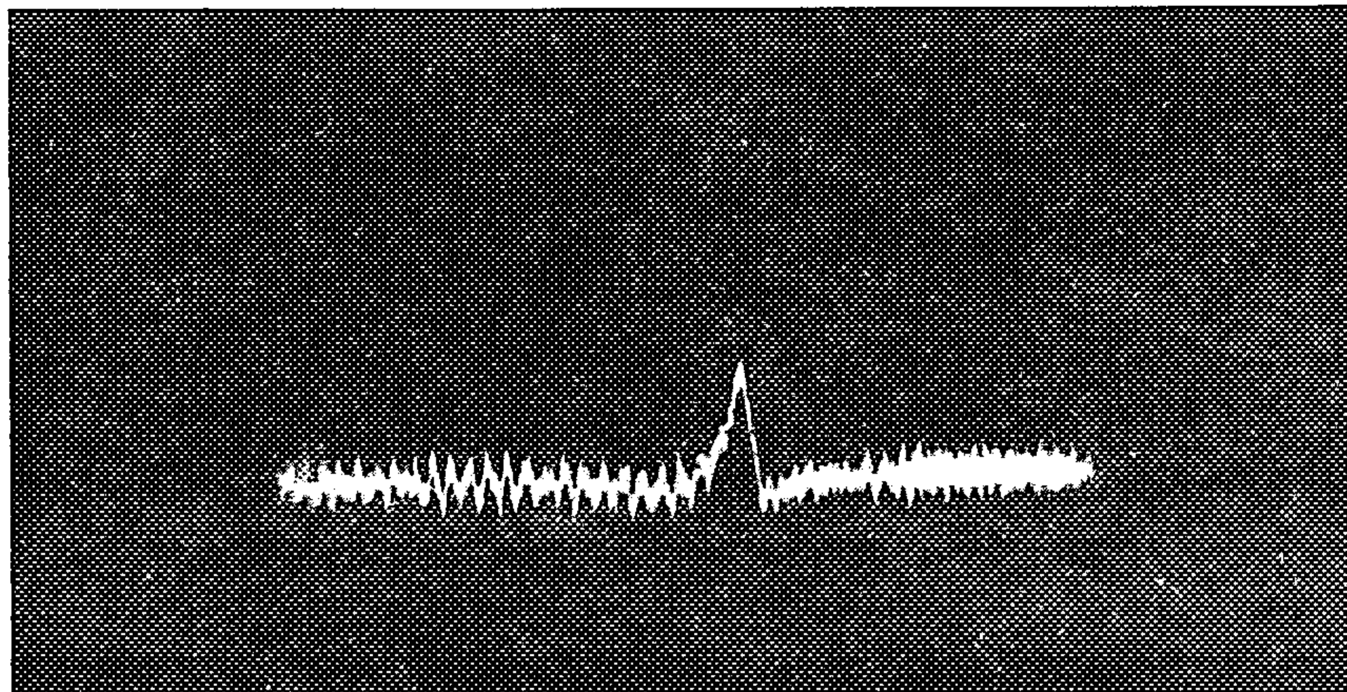
La saturation de la résonance des spins S rend $N_+ = N_-$, d'où

$$\frac{n_+}{n_-} = \exp -\left\{\frac{\hbar(\gamma_S - \gamma_I)H_0}{kT}\right\} = \exp -\left\{\frac{\hbar(\omega_S - \omega_I)}{kT}\right\}$$

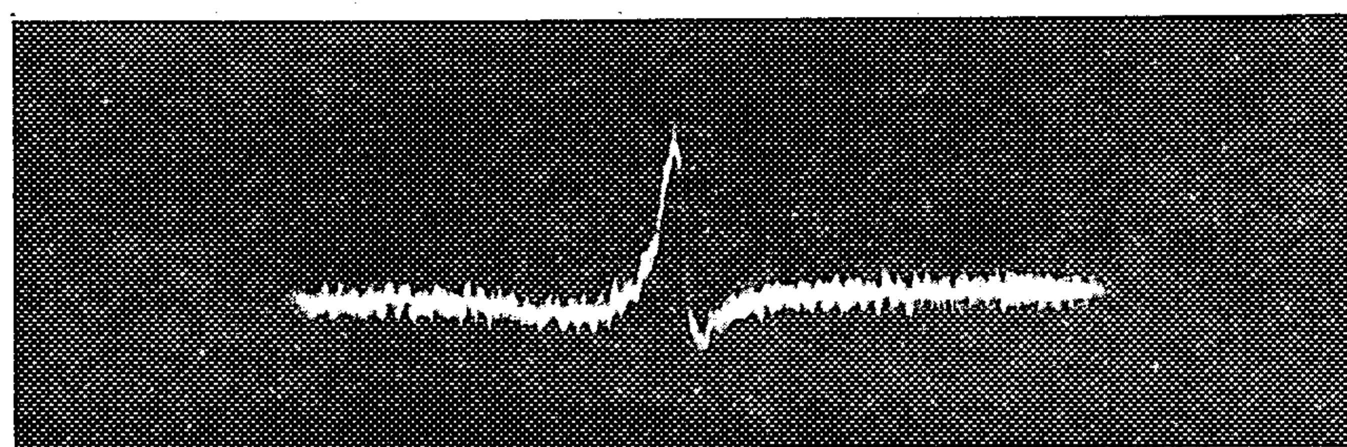
et, si $|\gamma_S| \gg |\gamma_I|$, une polarisation considérablement accrue des spins I. On a démontré théoriquement (2), (3) et expérimentalement (4), (5), (6) la validité de ce raisonnement pour une interaction $\vec{I}, \vec{S}$, dipolaire, à condition d'ajouter aux probabilités de transition $W_{(+-)\rightleftharpoons(-+)}$ les probabilités $W_{(--)\rightleftharpoons(++)}$ et $W_{(\pm-)\rightleftharpoons(\pm+)}$ qu'elle comporte.

Pour les solides non métalliques à basse température, cette méthode a des inconvénients : *a.* le temps $(T_1)_I$ requis pour la polarisation dynamique des

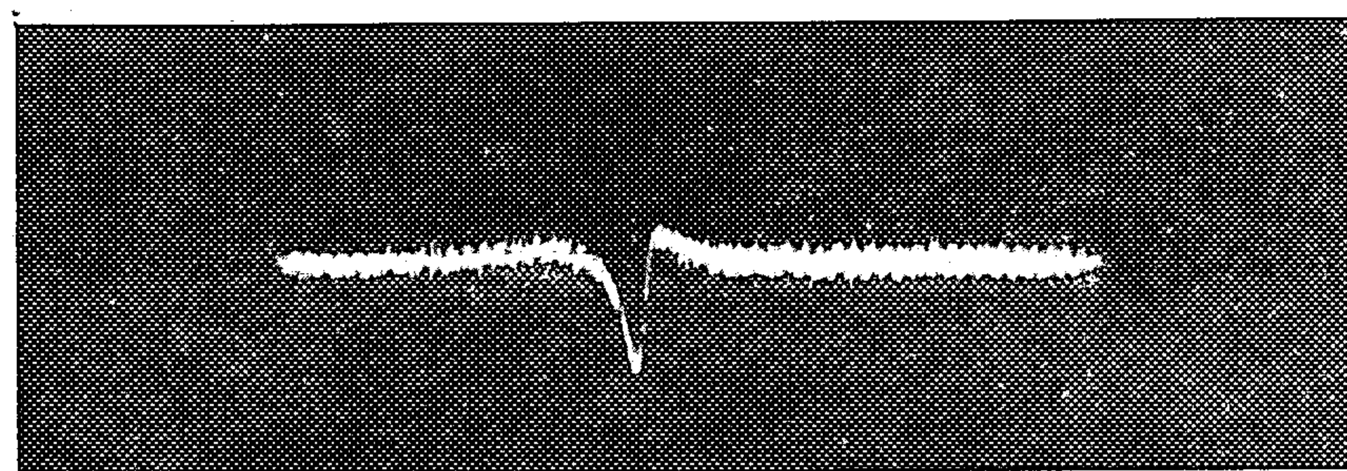
spins I, peut être très long, *b*. si les spins I ont d'autres mécanismes de relaxation, leur polarisation dynamique est diminuée par un coefficient de fuite f [5], *c*. pour une interaction dipolaire, les probabilités $W_{(\pm\mp)\rightleftharpoons(\pm\pm)}$, où le spin S ne subit pas de renversement, et qui ne contribuent pas à la polarisation dynamique ont un poids très supérieur aux autres W [2].



1



2



3

Trace (1) : Signal normal de ^{6}Li obtenu par passage rapide après polarisation dans un champ de 12 000 gauss.

Trace (2) : Signal de ^{6}Li obtenu par passage rapide après polarisation dynamique dans un champ de 2800 gauss avec irradiation à la fréquence $\Omega = \omega_S - \omega_I \cong 9{,}4$ MHZ.

Trace (3) : Signal de ^{6}Li obtenu après polarisation dynamique dans un champ de 2000 gauss avec irradiation à la fréquence $\Omega = \omega_S + \omega_I \cong 9{,}4$ MHZ.

La méthode nouvelle proposée consiste à produire artificiellement des probabilités de transition $W_{(+-)\rightleftharpoons(-+)}$ ou $W_{(++)\rightleftharpoons(--)}$ par une source de radiofréquence extérieure qui fournit l'énergie $\hbar\Omega = \hbar(\omega_S \pm \omega_I)$ nécessaire à la transition. Dans ce cas, pour deux processus inverses : $W_{a\succ b} = W_{b\succ a}$. Si ces W sont $\gg (1/T_1)_I$ mais $\ll (1/T_1)_S$ on aura par (1), pour $\Omega = \omega_S - \omega_I$, $(n_+/n_-) = (N_+/N_-)_0$ et de même pour $\Omega = \omega_S + \omega_I$, $(n_+/n_-) = (N_-/N_+)_0$ d'où un accroissement dynamique de la polarisation de $\pm(\gamma_S/\gamma_I)$.

Les transitions W peuvent être induites par un champ de radiofréquence intense car les transitions $(++) \rightleftharpoons (--)$ ou $(+-) \rightleftharpoons (-+)$ ne sont pas complètement interdites, un état tel que $(--)$ par exemple, étant, par suite du couplage dipolaire, de la forme : $(--) + \alpha(-+)$. Le rapport W/W_0 où W_0 est une probabilité de transition permise du spin S, est de l'ordre de $\alpha^2 \cong (H_{SI}/H_0)_0$ ou H_{SI} est le champ local statique produit par le spin S à l'emplacement du spin I.

Les transitions W peuvent aussi être induites par une onde ultrasonique de fréquence $\omega_S \pm \omega_I$, modulant l'interaction statique des deux systèmes de spins.

Ces résultats se généralisent simplement aux cas où I et S sont $> 1/2$, où les fréquences ω_S ou ω_I sont accrues par interaction quadrupolaire, et où l'hypothèse $(1/T_1)_I) \ll W \ll (1/T_1)_S$ n'est pas entièrement satisfaite.

Expérience. — Sur un monocristal de fluorure de lithium LiF nous avons pu accroître par un facteur $\pm\gamma(F^{19})/\gamma(Li^6) \cong 6{,}5$ la polarisation des noyaux de Li^6 (spins I), les spins S étant ceux de F^{19}, par un champ magnétique intense de radiofréquence $\Omega = \omega_S \pm \omega_I$. La trace (1) montre le signal normal de Li^6 obtenu par passage rapide, après une polarisation dans un champ de 12 000 gauss. La trace (3) montre le signal obtenu par polarisation dynamique, le champ polarisant étant de 2 000 gauss environ et la fréquence

$$\Omega = \omega_S + \omega_I \cong 9{,}4\,\text{MHZ}.$$

Le signal est inversé et approximativement égal au précédent, sa diminution, due à un H_0 6 fois plus petit, étant compensée par la polarisation dynamique dans le rapport $\gamma(F^{19})/\gamma(Li^6)$. La trace (2) correspond à $\Omega = \omega_S - \omega_I \simeq 9{,}4$ MHZ, et donc a un champ H_0 de l'ordre de 2 800 gauss. Comme prévu, le signal est direct et dans le rapport $[\gamma(F^{19}) + \gamma(Li^6)]/[\gamma(F^{19}) - \gamma(Li^6)] \cong 1{,}4$ avec celui de la trace (3). Le temps de polarisation dynamique $1/W$ est de l'ordre de la minute, d'accord avec un calcul approché. Des mesures plus précises sur LiF et sur d'autres cristaux, ainsi que des expériences de polarisation dynamique par ultrasons sont en préparation.

(*) Séance du 9 avril 1958.

(1) A. W. OVERHAUSER, *Phys. Rev.*, 92, 1953, p. 411.

(2) A. ABRAGAM, *Phys. Rev.*, 98, 1955, p. 1729.

(3) I. SOLOMON, *Phys. Rev.*, 99, 1955, p. 559.

([4]) T. R. Carver et C. P. Slichter, *Phys. Rev.*, **102**, 1956, p. 975.
([5]) A. Abragam, J. Combrisson et I. Solomon, *Comptes rendus*, **245**, 1957, p. 157; **246**, 1958, p. 1035.
([6]) A. Landesman, *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 1538.

CHIMIE PHYSIQUE. — *L'influence de la température sur la tension superficielle des liquides en rotation.* Note de MM. **Marius Borneas** et **Ervin Kalman**, présentée par M. Eugène Darmois.

Dans une Note antérieure ([1]) nous avons montré que par la rotation des liquides, on obtient des valeurs plus élevées de la tension superficielle. Ces observations ont été faites sur des liquides à la température qu'ils avaient dans les flacons. On a observé des anomalies, surtout en ce qui concerne l'eau, si ces liquides ont été soumis au préalable à une hausse ou baisse de température. Pour étudier le phénomène de ce point de vue, nous avons répété les expériences dans diverses conditions de température.

Nos mesures concernent l'eau, le cyclohexane, le toluène et le glycol. Nous avons déterminé le pourcentage d'augmentation de l'angle à la rupture par rotation (β) aux différentes températures, refroidissant et chauffant plusieurs fois le liquide.

Les résultats obtenus ont été représentés dans les figures par les signes suivants :

□ pour les valeurs obtenues à la température dont le liquide a été ôté du flacon;

○ pour les valeurs obtenues après avoir refroidi pour la première fois le liquide;

△ pour les valeurs obtenues après avoir chauffé pour la première fois le liquide;

● pour les valeurs obtenues après avoir refroidi pour la deuxième fois le liquide;

▲ pour les valeurs obtenues après avoir chauffé pour la deuxième fois le liquide.

N'ayant pas à notre disposition un appareil pour diriger et contrôler la température avec précision, on doit considérer nos résultats comme quasi-qualitatifs.

Dans les figures 1, 2, 3 on a représenté les résultats de trois séries de déterminations concernant l'eau. On observe que dans la deuxième et troisième figure les résultats concordent et indiquent un abaissement de β dans la zone de température de 20° C, en atteignant même des valeurs négatives. Le défaut de concordance entre les résultats de la première figure et des figures 2 et 3, peut être dû à la température de la chambre qui était de 5 ou 6 degrés plus élevée dans le premier cas.

Dans les figures 4 et 5 on a représenté les résultats obtenus avec le toluène et le cyclohexane. Dans le premier cas on a observé une valeur négative de β, dans le second cas on n'observe pas de minimum : on déduit

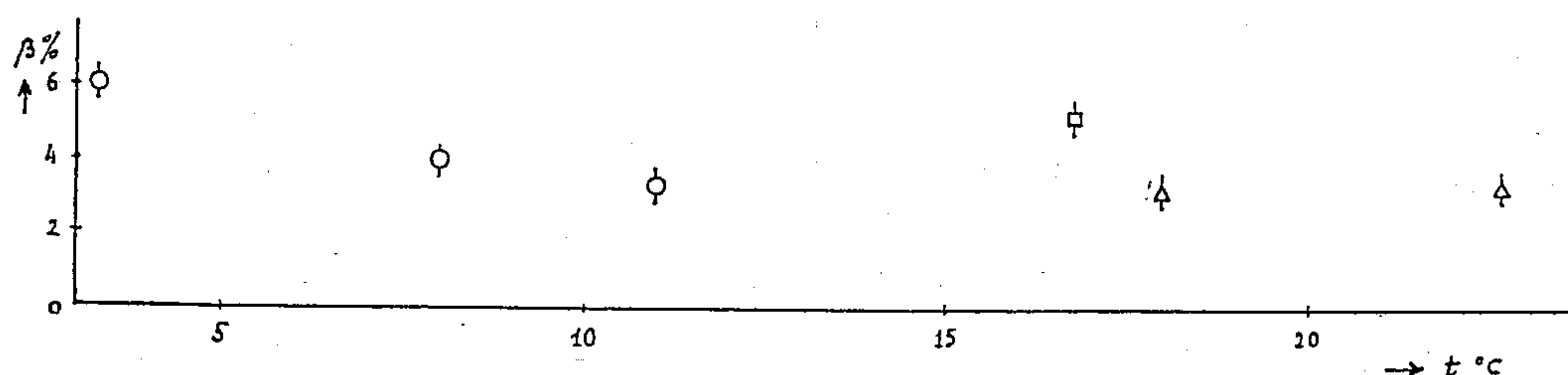


Fig. 1.

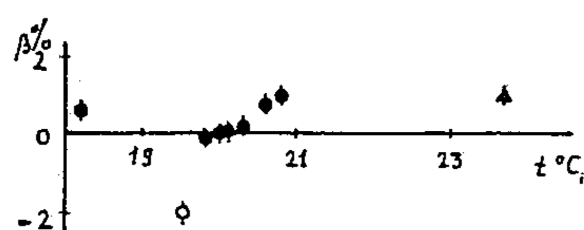


Fig. 2.

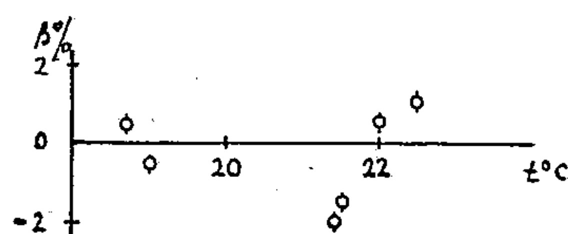


Fig. 3.

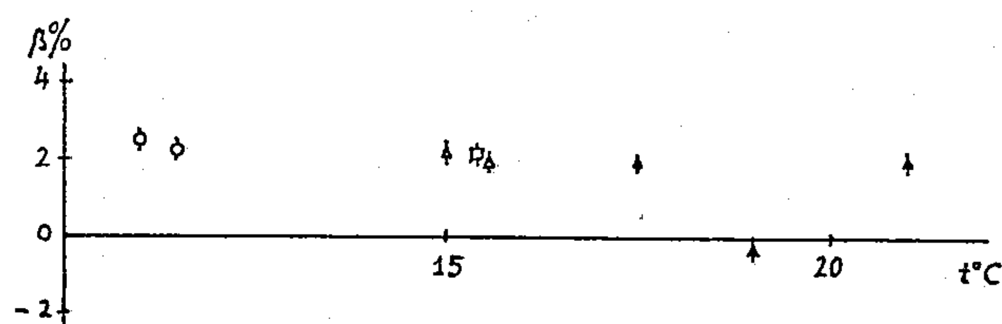


Fig. 4.

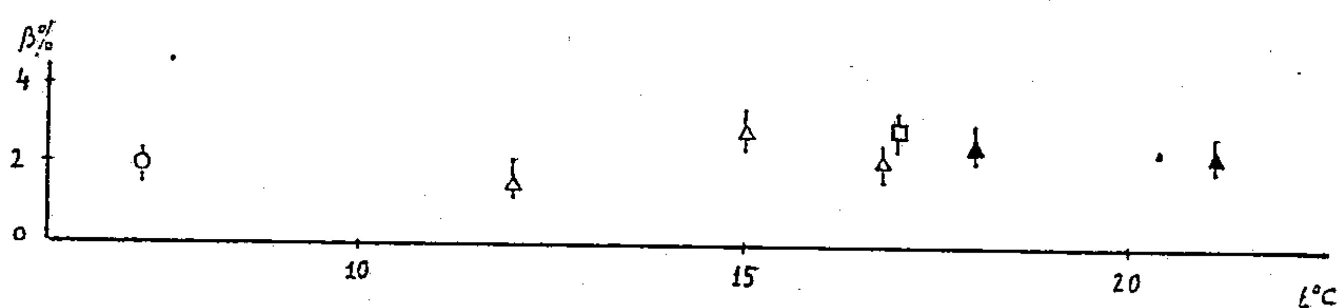


Fig. 5.

donc qu'il n'y a pas de minimum, ou qu'on ne le trouve pas dans le domaine de température de nos déterminations.

Enfin dans les figures 6 et 7 on a représenté les résultats obtenus en deux séries de mesures faites avec le glycol. Dans la deuxième série la zone de

minimum est plus étendue et il paraît qu'un deuxième minimum se présente autour de la température de 22° C.

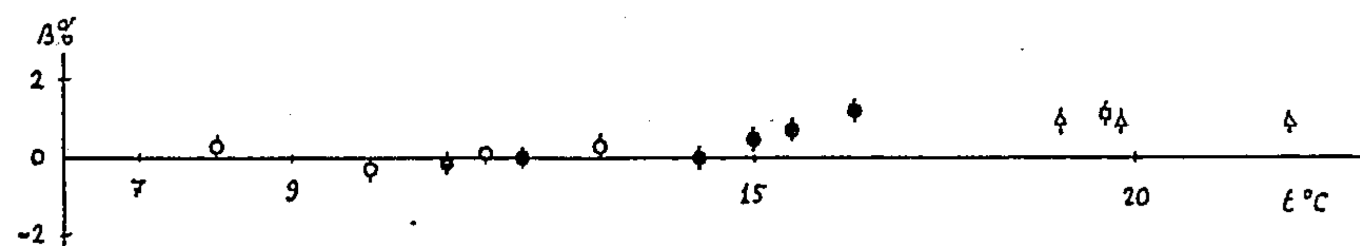


Fig. 6.



Fig. 7.

En examinant ces résultats on peut conclure :

1° L'augmentation de la tension superficielle par la rotation du liquide dépend de la température;

2° Dans une certaine zone de température, ou peut-être dans plusieurs, au lieu de l'augmentation de la tension superficielle, on constate un abaissement, au moins pour certains liquides, sinon pour tous, ce phénomène dépendant probablement de la nature du liquide et des conditions extérieures d'expérimentation.

Il est possible que, dans certaines zones de température, on trouve des états instables, dans lesquels peuvent se produire de rapides modifications de la valeur et du signe de β.

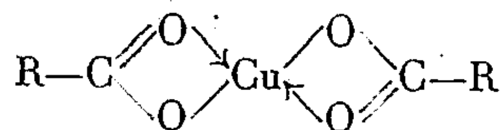
(1) M. Borneas et E. Kalman, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1710.

MAGNÉTOCHIMIE. — *Sur le paramagnétisme des alcanoates normaux de cobalt bivalent.* Note de MM. **Jean Amiel**, **Claude Moreau** et **Georges Rodier**, présentée par M. Paul Pascal.

Les alcanoates de cobalt bivalent ne peuvent être considérés ni comme des substances magnétiquement diluées, ni comme des corps dans lesquels le cobalt se trouverait fortement complexé.

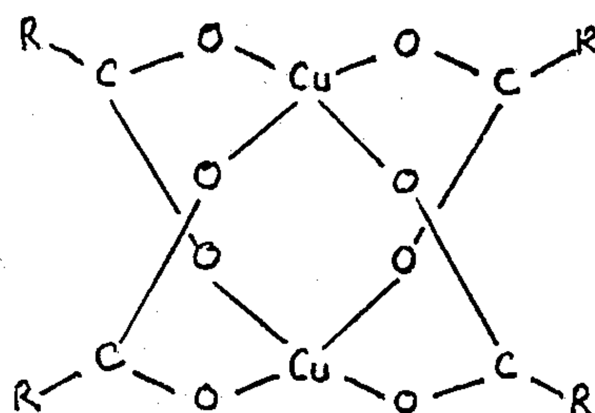
On sait que la susceptibilité magnétique de l'acétate cuivrique monohydraté est anormalement basse (1). Les homologues supérieurs alcanoates normaux cuivriques présentent également ce phénomène de dépréciation magnétique, qu'on peut attribuer à une dissimulation partielle du cuivre dans un complexe

interne du type ([2])



ou, mieux, à une structure du type ([3])

Nous nous sommes intéressés à d'autres alcanoates : alcanoates de nickel ([4]) et spécialement alcanoates de cobalt.



Ceux-ci ont été préparés par deux méthodes que nous avons dû préalablement mettre au point ([5]), ([6]) pour éviter la formation de sels basiques. Elles ont permis de disposer d'une série de composés du formiate au stéarate, avec un degré de pureté satisfaisant; la plupart de ces alcanoates n'avaient pas été préparés jusqu'à ce jour.

On a obtenu les produits suivants ;

Alcanoates $Co(C_nH_{2n}O_2)_2$.	Co calculé (%).	Co trouvé (%).
C_1	39,6	39,4
C_2	33,3	33,0
C_3	28,8	28,2
C_4	25,4	25,4
C_5	22,6	23,2
C_6	20,4	20,0
C_8	17,08	17,0
C_9	15,8	15,4
C_{10}	14,68	14,1
C_{11}	13,75	13,4
C_{14}	11,48	11,4
C_{16}	10,34	10,3
C_{18}	9,37	9,3

La susceptibilité magnétique a été mesurée à l'aide d'un appareil automatique déjà décrit ([7]), ([8]). Après avoir effectué des corrections relatives au diamagnétisme des radicaux acides, on a calculé la valeur de la susceptibilité atomique du cobalt, dans chaque cas, à diverses températures. Le tableau suivant donne les valeurs obtenues pour cette grandeur $\chi_{a(Co)}$ et pour son inverse.

Alcanoates des acides en	80° K.		198° K.		273° K.		293° K.	
	$\chi_{a\,Co} \cdot 10^6$.	$\frac{1}{\chi_{a\,Co}}$.	$\chi_{a\,Co} \cdot 10^6$.	$\frac{1}{\chi_{a\,Co}}$.	$\chi_{a\,Co} \cdot 10^6$.	$\frac{1}{\chi_{a\,Co}}$.	$\chi_{a\,Co} \cdot 10^6$.	$\frac{1}{\chi_{a\,Co}}$.
C_1.......	30 200	33,1	14 500	69	10 930	91,5	10 000	100,0
C_2.......	36 100	27,7	17 500	57,2	13 500	74,0	12 620	79,0
C_3.......	37 000	27,0	17 250	58,0	13 600	73,5	12 700	79,0
C_4.......	35 400	28,3	15 500	64,5	12 050	83,0	11 100	90,0
C_5.......	29 500	34,0	15 700	63,8	12 500	80,0	11 600	86,5
C_6.......	37 000	27,0	19 500	51,5	13 150	76,0	12 200	82,0
C_8.......	38 400	26,0	16 650	60,0	11 550	86,5	10 880	92,0
C_9.......	29 000	34,5	14 900	67,2	12 030	83,0	11 700	85,5
C_{10}......	29 500	34,0	15 400	65,0	11 420	87,5	10 800	93,0
C_{11}......	31 500	31,7	15 800	63,5	12 200	82,0	12 430	80,3
C_{18}......	23 600	42,5	16 200	62,0	13 300	75,0	12 600	79,5

Le tracé des courbes donnant l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température absolue montre que ces alcanoates suivent la loi de Weiss, au moins à la précision des mesures.

Les valeurs de la susceptibilité atomique du cobalt sont du même ordre de grandeur que dans le cas de sels minéraux non complexés. D'autre part, bien que ces systèmes d'alcanoates ne puissent être considérés comme magnétiquement dilués, on trouve une valeur du moment μ_{eff} située entre 5,1 et 5,7 magnétons de Bohr, ce qui est assez loin des valeurs théoriques. La formule qui ne fait intervenir que le spin n'est pas applicable. Mais divers auteurs ([9]) ont donné également des valeurs expérimentales du même ordre que les nôtres.

Quoi qu'il en soit on peut conclure que les alcanoates de cobalt ne donnent pas à l'état solide de complexes analogues à ceux qui ont été décrits plus haut.

([1]) J. Amiel, *Comptes rendus*, 207, 1938, p. 1097; *Mookerjee Indian J. Phys.*, 19, 1945, p. 63.
([2]) Amiel, Ploquin et Dixmier, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2097.
([3]) Martin et Waterman, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 2545.
([4]) J. Dixmier, *Diplôme d'Études supérieures*, Poitiers, 1950.
([5]) J. Amiel et C. Moreau, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 514.
([6]) C. Moreau, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2242.
([7]) C. Moreau, *Thèse*, Paris, 1957.
([8]) C. Moreau et G. Rodier, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1861.
([9]) Van Vleck, *The theory of electric and magnetic susceptibilities*, 1952.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence d'une compression axiale sur la transformation allotropique $\beta \rightarrow \alpha$ du titane de haute pureté.* Note (*) de MM. **Paul Costa** et **Georges Cizeron**, présentée par M. Francis Perrin.

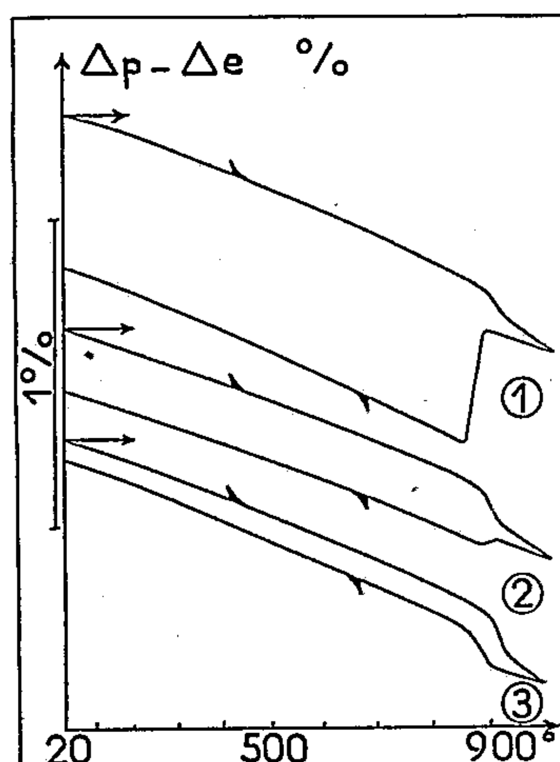
Sous l'effet d'une faible compression axiale, le titane subit au cours du passage $\beta \rightarrow \alpha$ une contraction de longueur anormale qui peut s'expliquer par un mécanisme de cisaillement du réseau β suivant un seul plan privilégié parmi tous les plans possibles (112). Ce phénomène n'est valable que pour le titane de haute pureté.

L'étude dilatométrique de la transformation allotropique du titane de haute pureté a révélé l'existence d'anomalies dans les amplitudes de la transformation au refroidissement. Par analogie avec le travail de Sebilleau et Bibring ([1]) sur le cobalt, nous avons cherché à interpréter ces anomalies par des phénomènes d'orientation résultant de la pression créée par les poussoirs du dilatomètre. Le phénomène a été étudié en faisant varier différents paramètres : pureté du métal, valeur de la contrainte axiale, pression réalisée dans l'appareil. Les barreaux dilatométriques, de 20 mm de long et de section 5×5 mm, ont subi une série de cycles successifs entre 20° et 1 000° C à une vitesse de 50°/h dans un dilatomètre sous vide Chevenard (2 à 5.10^{-6} mm Hg).

Avec les échantillons de titane de pureté courante, la transformation au chauffage s'opère avec une contraction de 0,125 % environ et au refroidissement avec une dilatation du même ordre. Avec le titane Van Arkel ou le titane électrolytique (métal Pechiney), on peut observer au contraire dans certaines conditions une *contraction* lors de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$, dont la valeur peut atteindre 0,5 %. Dans les conditions normales d'utilisation du dilatomètre, la poussée transmise aux échantillons est d'environ 30 g; en augmentant volontairement cette poussée jusqu'à 60 g l'anomalie dilatométrique devient de plus en plus marquée. Ainsi pour le métal électrolytique, on observe dès le premier cycle une courbe analogue à celle relevée au bout de plusieurs cycles sous une poussée de 30 g (courbe 2, *fig.* 1). Au deuxième cycle, on obtient des perturbations encore plus importantes (courbe 1). Par contre, si l'on fait subir à un échantillon deux cycles thermiques sous vide identiques à ceux qu'ils subissent dans le dilatomètre, puis si l'on fait un troisième cycle dans le dilatomètre, en réduisant au maximum la pression des poussoirs, on n'observe plus les anomalies constatées précédemment (courbe 3).

Cette contraction longitudinale anormale s'accroît au cours des cycles, mais tend à se stabiliser à une valeur maximale qui dépend de la nature du métal et de la pression exercée. Par ailleurs, cette contraction augmente avec la pureté du métal : ainsi pour le métal Van Arkel on constate sous une poussée de 30 g un comportement analogue à celui du métal électrolytique sous une poussée

de 60 g : au premier cycle une contraction de 0,05 %, aux cycles suivants des contractions allant jusqu'à 0,5 %. De même, cette contraction anormale est visible sur du zirconium Van Arkel sous une pression de 60 g ce qui était à prévoir en raison de l'étroite analogie existant entre ces deux métaux. Le phénomène n'est observable ni sur les titanes commerciaux ni sur le titane électrolytique pollué par traitement thermique préalable de 1 h seulement sous vide primaire.



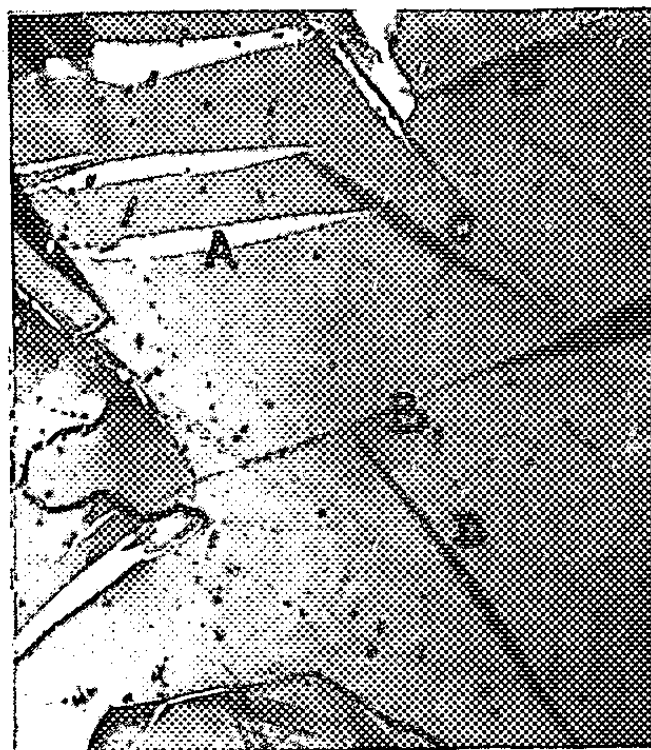


Fig. 1. Fig. 2.

Fig 1. — Courbes dilatométriques différentielles enregistrées sur des échantillons de titane d'origine électrolytique.

Courbe 1 : deuxième cycle dilatométrique sous une poussée de 60 g, métal pur.
» 2 : deuxième cycle effectué avec une poussée de 30 g, métal pur.
» 3 : deuxième cycle sous une poussée de 60 g, métal pollué par traitement antérieur sous vide primaire (10^{-2} mmHg).

Fig. 2. — Examen en lumière polarisée d'un titane électrolytique ayant subi deux cycles dilatométriques sous une poussée de 60 g. L'échantillon a ensuite été comprimé sous 40 kg/mm² de façon à provoquer des déformations par glissement et maclage (G = 150).

Pour expliquer ces anomalies, nous avons fait l'hypothèse d'une transformation orientée sous l'effet de la pression et nous avons cherché à en établir et à en confirmer la cristallographie en nous servant du mécanisme proposé par W. G. Burgers [2]. Ce mécanisme suppose un cisaillement parallèle à la direction $\langle 111 \rangle$ dans le plan $(11\bar{2})$ de la maille cubique, suivi d'un réarrangement atomique susceptible de rendre compte des distances interatomiques dans la maille α. De toutes les directions de l'espace, celle suivant laquelle une compression de module donné créera le cisaillement le plus élevé suivant la direction $\langle 111 \rangle$ du plan $(11\bar{2})$, sera celle qui fera 45° avec $\langle 111 \rangle$ dans le plan parallèle à $(11\bar{2})$ contenant $\langle 111 \rangle$. Ce sera donc la direction du plan (110) faisant 45° avec $\langle 111 \rangle$. Or à la direction $\langle 111 \rangle$ et aux plans $(11\bar{2})$ et (110) de la maille β correspondent respectivement la direction $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ et les plans $(10\bar{1}0)$

et (0001) de la maille α. Nous aurons donc tendance à rendre le plan (0001) parallèle à la direction du barreau, celle-ci faisant 45° avec la direction $\langle 11\bar{2}0\rangle$ dans ce plan. Dans ces conditions, la transformation correspond bien à une contraction du barreau dans le sens de l'axe de l'échantillon. Si l'on évalue, en se servant de cette hypothèse, la contraction correspondant à la transformation d'un monocristal β en un monocristal α dans le cas du zirconium (les données pour le titane n'existant pas dans la littérature), on trouve une valeur de 2,5 % environ qui reste bien supérieure aux valeurs expérimentales. Ceci tient au fait que les échantillons sont polycristallins. La taille des cristaux ne permet pas d'obtenir des diagrammes de Lauë, et nos tentatives ayant pour but d'enregistrer des diagrammes de fibre en déplaçant les échantillons ont également été négatives.

Aussi avons-nous cherché à obtenir une confirmation micrographique de ce schéma dans le cas où le phénomène est le plus marqué (métal électrolytique sous forte pression, zirconium et titane Van Arkel sous pression normale). Nous avons pour cela cherché des cristaux conservant l'extinction entre nicols croisés, et ayant par suite le plan (0001) voisin de la surface d'observation. La plupart de ceux-ci étant fortement allongés, avec des inclinaisons voisines de 45° sur l'axe. Nous avons ensuite comprimé ces échantillons jusqu'à 40 kg/mm², de façon à faire apparaître les lignes de glissement et les macles. Sur dix cristaux étudiés, huit nous ont donné une géométrie en bon accord avec notre hypothèse. Nous avons reproduit sur le cliché 2 une de ces micrographies : on voit apparaître les lignes de glissement [traces sur (0001):$\langle 11\bar{2}0\rangle$], et plusieurs systèmes de macles dont les intersections avec (0001) ont des orientations voisines entre elles deux à deux, et proches de celles des lignes de glissement. Ces macles sont du type $\{10\bar{1}2\}$; nous notons en A et B, C et D des macles dont les plans d'accolement sont symétriques deux à deux par rapport au plan (0001). Les lignes de glissement font 54° entre elles, ce qui est en bon accord avec les 60° théoriques; la direction du joint de grain (souvenir approximatif du plan de composition) fait 50° avec l'axe du barreau (au lieu de 45°) et ne fait que 4° avec l'un des systèmes de lignes de glissement.

En conclusion, la contraction anormale dans la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ du titane est liée à un mécanisme de cisaillement dans un plan préférentiel de la phase β. Ce phénomène pour prendre naissance suppose certaines conditions, réalisées au cours des cycles dilatométriques : croissance de gros grains facilitée par la pureté du métal, et semble-t-il préorientation au cours des cycles précédents.

(*) Séance du 9 avril 1958.

(1) H. BIBRING et F. SEBILLEAU, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1496.

(2) W. G. BURGERS, *Physica*, 1, 1934, p. 561.

(*Centre de Recherches Métallurgiques de l'École des Mines de Paris.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le mécanisme de la formation des sels minéraux basiques insolubles de cuivre. Variation du p*Cu. Note (*) de Mlle **Marianne Lemoinne** et M. **Jean Gauthier**, présentée par M. Paul Pascal.

Une Note précédente a signalé la variation du pH lors de l'action de solutions de sels de cuivre sur des suspensions d'hydroxyde du même métal. On étudie ici la variation du pCu ($= -\log a_{Cu^{++}}$), qui passe par un maximum très net, indiquant une *augmentation* de l'activité (et aussi de la concentration) en ions Cu^{++}, et le passage probable par une forme intermédiaire soluble.

Dans une Note précédente [1], nous avons montré que le pH des solutions de sels de cuivre variait brusquement lors de l'addition d'hydroxyde, puis plus lentement au cours d'un temps de l'ordre de 1 h. Nous avons étudié de même les variations du potentiel d'une électrode de cuivre dans une suspension d'hydroxyde dans des solutions de sels divers.

On a toujours utilisé comme électrode de mesure une électrode d'amalgame de cuivre, préparée suivant les indications de Dawson et Nair [2]. Dans une première série de mesures, l'électrode de référence était une électrode au calomel saturée. Dans une deuxième série, les deux électrodes, constituées par de l'amalgame de cuivre, étaient placées dans la même solution, elle-même séparée en deux compartiments communiquant électriquement. Un barbotage d'azote éliminait une oxydation possible par l'air. Une troisième série a été exécutée avec le dispositif précédent, mais en additionnant la solution de sel de cuivre d'une quantité équivalente du sel correspondant de potassium.

Résultats. — Avec le premier montage, la stabilisation du potentiel de l'électrode de mesure est réalisée en quelques minutes, à 1 ou 2 mV près. Avec le second, il reste presque toujours une légère dissymétrie (également 1 ou 2 mV) entre les électrodes.

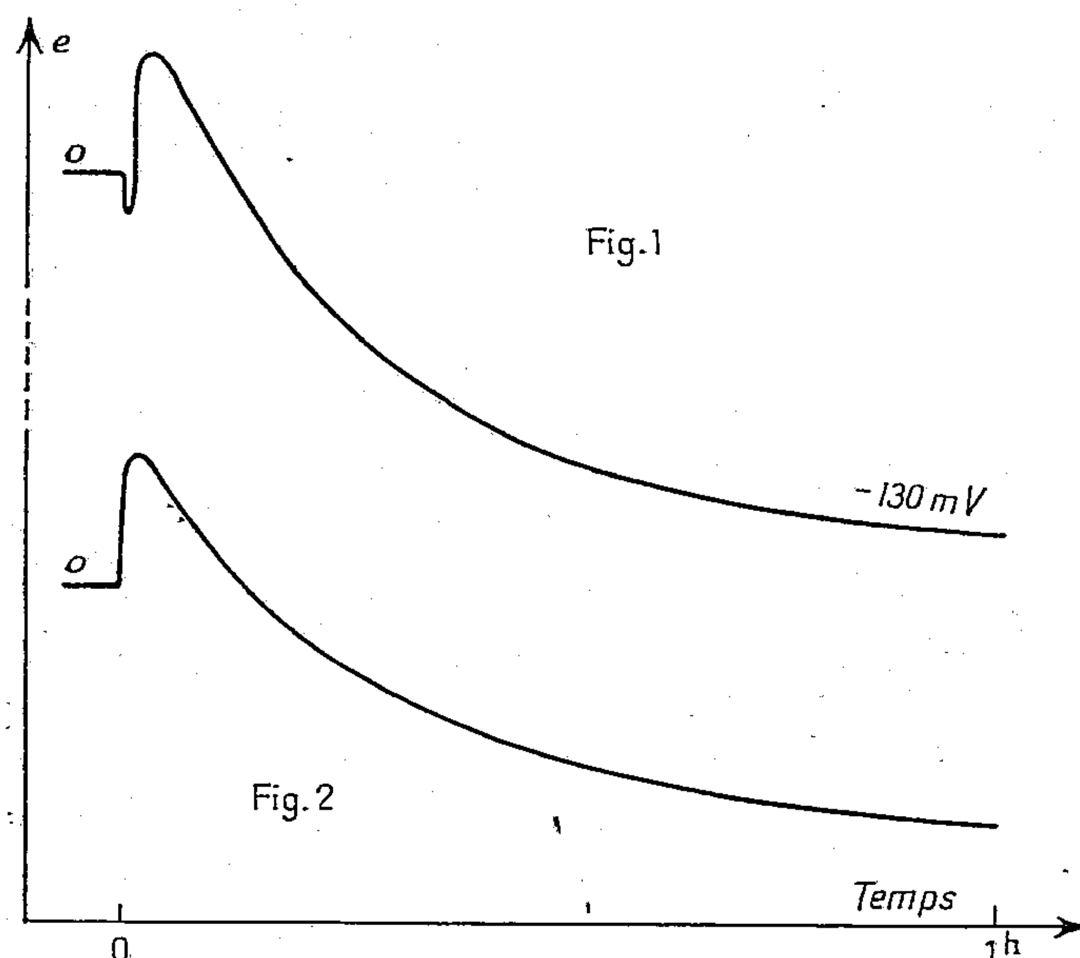
Dans le cas de l'addition de la suspension d'hydroxyde frais (excès de 10 % par rapport à la quantité calculée), il se produit toujours au départ une baisse de potentiel de l'électrode de mesure, baisse due à la dilution et atteignant jusqu'à 4 mV (*fig.* 1).

En fin d'expérience, il y a toujours une baisse considérable du potentiel (*fig.* 1 et 2), dans les cas où la réaction se fait réellement, baisse qui correspond à la disparition des ions Cu^{++} de la solution.

Un point important à signaler est l'existence d'un *maximum* de potentiel, correspondant à une *activité*, et très probablement à une *concentration très accrue* des ions cuivre dans la solution.

Les figures 1 et 2 représentent l'aspect de la courbe (potentiel temps) enregistrée dans le cas du nitrate de cuivre, cas tout à fait caractéristique, et permettant au mieux une étude du phénomène. Le nitrate donne, en effet,

une réaction pas trop rapide, au cours de laquelle on peut observer facilement les diverses phases. Le passage par le maximum jusqu'au retour au potentiel initial dure au moins 10 mn. Au cours des 50 mn suivantes, le potentiel de l'électrode de mesure peut atteindre — 120 mV.



D'après Dawson et Nair ([2]), la force électromotrice d'une pile avec une électrode à amalgame de cuivre est

$$E = E_0 + \frac{0,059}{2} \log a_{Cu^{++}}.$$

Dans notre montage, on a

$$E = \frac{0,059}{2} \log \frac{a_{mes}}{a_{réf}}.$$

Si l'on pose, par analogie avec la définition du pH,

$$p\mathrm{Cu} = -\log a_{Cu^{++}},$$

on a

$$E = -\frac{0,059}{2} \Delta p\mathrm{Cu}.$$

Les variations du potentiel de l'électrode de mesure permettent de déterminer les variations du pCu.

Chaque sel donne une courbe particulière, mais qu'on peut rapprocher de celle du nitrate. Par exemple, avec le chlorure et le sulfate, le maximum est pratiquement inexistant, le potentiel baisse d'une façon continue à partir de l'addition de l'hydroxyde, par suite sans doute de l'existence de

deux réactions compétitives, passage en solution et reprécipitation du cuivre, la seconde l'emportant sur la première. Le chlorate conduit à une courbe plus aplatie que celle du nitrate. Quant au perchlorate, au cours d'un essai de 3 h, il a donné seulement un maximum, sans amorce de diminution. On sait d'ailleurs que ce sel ne donne pas, par titrage par la soude, de sel basique du type (1,3) [*voir* le travail de R. A. Beebe et S. Goldwasser (3)].

On atteint en fin d'expérience des potentiels de — 130 et — 195 mV pour le nitrate et le sulfate, avec l'hydroxyde frais. La variation du *p*Cu est alors de 4,40 et 6,60 respectivement, ce qui correspond à une division de l'activité par $2,5.10^4$ et 2.10^6 respectivement.

Dans le cas où l'on ajoute le sel correspondant de potassium, la baisse de potentiel de l'électrode de mesure est beaucoup plus rapide, et un peu plus importante. On interprète ceci par une *insolubilisation* plus complète des sels basiques sous l'action de leurs anions en excès dans le liquide.

Quant au maximum, qui peut atteindre 45 mV, il est beaucoup plus difficile à expliquer. Il correspond, en effet, à une augmentation du *p*Cu de 1,5 (c'est-à-dire à une multiplication par 30 de l'activité des ions cuivre). Si tout l'hydroxyde était, à un moment donné, solubilisé par le sel de cuivre, la concentration en ions cuivre serait tout au plus multipliée par 4 et l'activité par une valeur moindre.

S'il n'y a aucun doute quant à la solubilisation partielle du cuivre de l'hydroxyde [expériences antérieures (4), augmentation de l'activité des ions cuivre en solution], il n'en reste pas moins qu'on ne peut dire sous quelle forme (sel basique soluble, hydroxyde colloïdal partiellement peptisé, ions complexes ?) se trouve le cuivre ainsi passé en solution.

(*) Séance du 31 mars 1958.

(1) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1994.

(2) Dawson et Nair, *Soil Science*, 69, 1950, p. 239.

(3) R. A. Beebe et S. Goldwasser, *J. Phys. Chem.*, 39, 1935, p. 1075.

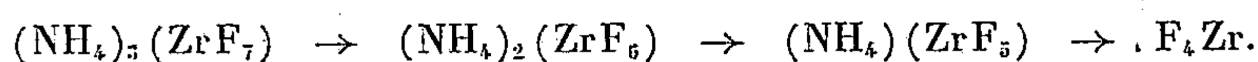
(4) J. Gauthier, *Bull. Soc. chim.*, 1956, p. 661.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'existence de deux variétés cristallines du tétrafluorure de zirconium.* Note (*) de MM. **André Chrétien** et **Bernard Gaudreau**, présentée par M. Louis Hackspill.

Mise en évidence de deux variétés cristallographiques de ZrF_4, obtenues comme terme de la pyrolyse du zirconium — heptafluorure d'ammonium, et indications sur leurs préparations réciproques.

Le tétrafluorure de zirconium est préparé habituellement par union directe de ses éléments, ou par action du gaz FH sur le tétrachlorure Cl_4Zr.

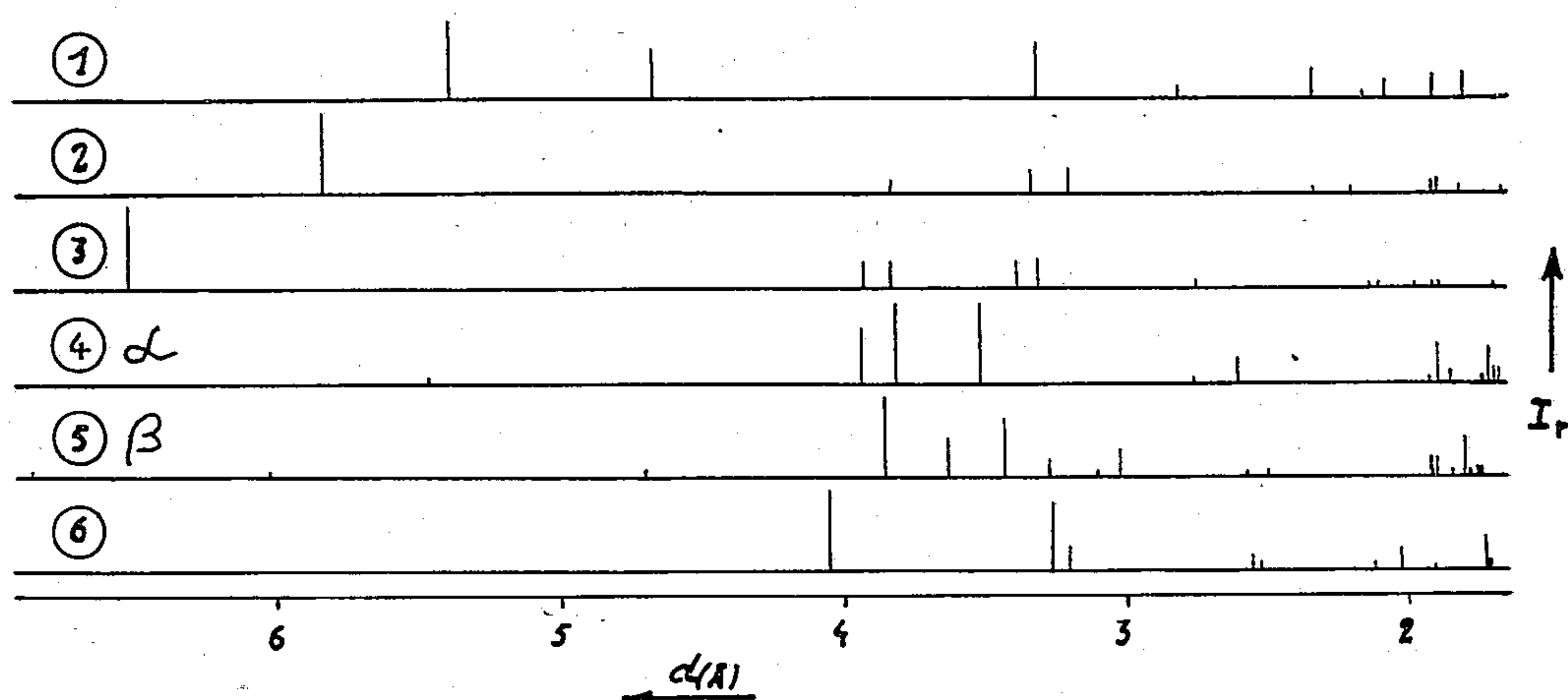
Nous avons fait une étude sur la dissociation thermique du zirconium-heptafluorure d'ammonium, qui aboutit à F_4Zr avec perte en trois temps de fluorure d'ammonium. Marignac avait obtenu (1860) ce tétrafluorure par voie sèche en partant d'un mélange de zircone et de fluorure double acide d'ammonium. Trois complexes zirconium — fluorure se succèdent, qui chevauchent plus ou moins avec coexistence de deux d'entre eux suivant l'allure de l'élévation de la température, soit schématiquement :



$$(NH_4)_3(ZrF_7) \rightarrow (NH_4)_2(ZrF_6) \rightarrow (NH_4)(ZrF_5) \rightarrow F_4Zr.$$

Cette filiation a été établie par analyse thermique différentielle, tardivement [1], sous quatre pressions, de 760 à 20 mm Hg.

Notre étude de la même thermolyse donne des résultats nouveaux. Elle est faite par thermogravimétrie isotherme, sur 400 mg, suivie d'analyse radiocristallographique avec dosage du zirconium et de l'azote comme ammoniac.



1, $(NH_4)_3(ZrF_7)$; 2, $(NH_4)_2(ZrF_6)$; 3, $(NH_4)(ZrF_5)$; 4, $ZrF_4\alpha$; 5, $ZrF_4\beta$; 6, $ZrOF_2$.

Voici nos conclusions :

1° Sous courant de gaz inerte exempt d'humidité (azote ou argon) à 1 atm, chacun des trois zirconium-fluorures en jeu est thermolysé à température beaucoup plus basse que celle indiquée antérieurement; ainsi, l'heptafluorure perd du fluorure d'ammonium dès 120°, alors qu'il reste stable jusqu'à 297° C d'après Haendler et ses collaborateurs.

2° Le passage par l'hexafluorure est toujours fugace; il n'a pas été possible de s'y arrêter, même en fixant la température au voisinage de celle qui marque le début de la thermolyse de l'heptafluorure : 125° au lieu de 120°.

3° Le pentafluorure, au contraire, est obtenu pur dès 150° en une quarantaine d'heures, et il reste stable jusque vers 200°. On obtient F_4Zr à 330° en moins de 1 h.

4° Le spectre de rayons X de F_4Zr manifeste une différentiation très nette à

partir de 405°±5°. C'est l'indice de l'existence de ce corps sous deux variétés cristallographiques, α et β.

La variété α F_4Zr, obtenue au-dessous de 405° se transforme en β si on la chauffe au-dessus de cette température. Nous observons la transformation en une semaine à 500°; à cette température la sublimation est déjà sensible, perte de poids, 3,4 % en une semaine. La transformation α → β ne demande que 15 mn à 850° mais la perte de poids s'élève à 65 %.

La condensation sur une paroi froide de la vapeur émise par α ou par β donne la forme α microcristalline; on obtient la forme β en cristaux relativement gros, de 1 à 4 mm de plus grande dimension, si la condensation de la vapeur émise par α ou par β est faite sur une paroi chaude, température supérieure à 405°, 500° par exemple.

La figure ci-dessus rassemble les distances interréticulaires et les intensités relatives I_r des principales raies des corps pouvant intervenir; on s'est limité à une appréciation pour ces dernières.

Les auteurs antérieurs ne font mention que d'une forme cristalline de F_4Zr.

(*) Séance du 31 mars 1958.

(1) HAENDLER, WHEELER et ROBINSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2352.

GÉOLOGIE. — *Modifications climatiques et subsidence récente affectant le glacis Sud du bassin de l'Amazone (Rio Tocantins).* Note (*) de M. **JEAN PIMIENTA**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Au cours d'un cycle climatique, commençant par une érosion lente et s'achevant par des phénomènes torrentiels, des nappes d'alluvions ont rempli les dépressions du glacis. Elles ont ensuite été entaillées par un remaniement de la courbe de lit du Rio Tocantins, pouvant résulter de l'affaissement récent par failles, observable en aval de ce fleuve.

Il y a des terrasses le long du Rio Tocantins. En amont, à Pôrto Nacional, le sommet des terrasses est à 32 m au-dessus du niveau des basses eaux; plus en aval, dans la région de Tocantinópolis et d'Itaguatins, il atteint 40 m. Encore en aval, les terrasses élevées s'interrompent entre Itaguatins et Imperatriz, justement là où les plateaux et les buttes-témoins de terrasses primaires et secondaires, abaissés par failles, disparaissent sous la basse plaine alluviale de la dépression de l'Amazone.

Le matériel constituant ces terrasses s'est sédimenté dans des dépressions du glacis Sud du bassin de l'Amazone, qui ont été remplies à des époques récentes par de vastes épandages d'alluvions. Limitée par des versants faillés, la dépression de Tocantinópolis et d'Itaguatins a plusieurs milliers de kilomètres carrés, et elle a été recouverte d'une nappe d'allu-

vions épaisse de 25 m. Des galets de quartz proviennent nécessairement des massifs cristallins dont est originaire le Rio Tocantins, à environ 1000 km en amont, car plus en aval il n'existe pas de filons de quartz susceptibles de leur avoir donné naissance. Il y a d'ailleurs dans ces galets un lit de gravillons diamantifères exploités à Itaguatins, exactement analogues aux gravillons transportés depuis les mêmes massifs dans le lit actuel, où des scaphandriers cherchent aussi des diamants. Dans le lit actuel, toutefois, ces gravillons sont mêlés à des quantités bien supérieures de vase, et l'on ne peut les ramasser que dans les rapides, où le courant est assez violent pour entraîner les vases.

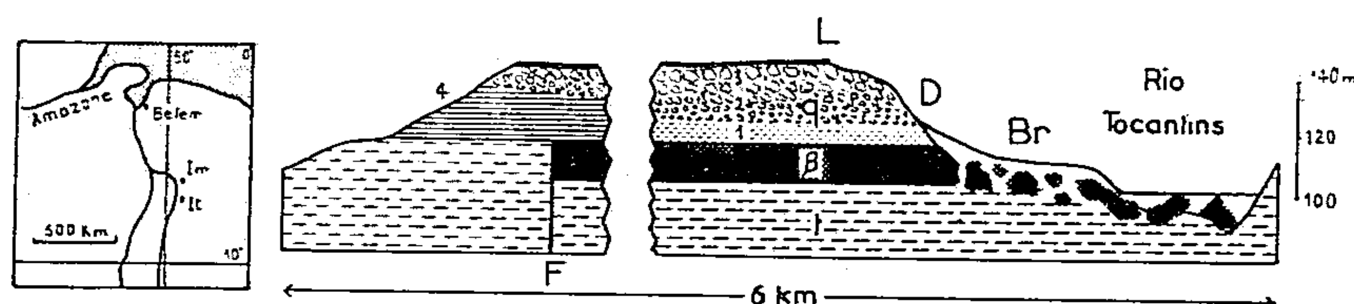


Fig. 1. — Coupe de la butte-témoin et du rapide d'Itaguatins.
t, Trias; β, basaltes; *q*, alluvions fluviatiles, 1, sableuses, 2, formées de petits cailloux, 3, formées de gros cailloux, 4, argileuses; L, croûte de latérite; D, niveau diamantifère; Br, éboulis; F, faille. A gauche : situation d'Itaguatins (It) et d'Imperatriz (Im).

En creusant leurs vallées postérieurement à ces remblayages, le Rio Tocantins et ses très nombreux affluents ont profondément disséqué ces dépôts, n'en laissant subsister que des buttes-témoins. Je donne ici la coupe d'une butte longue de 6 km, au pied de laquelle se trouve le hameau d'Itaguatins.

Au-dessus d'un plancher constitué de Trias ou de basaltes jurassiques, on trouve des sables fins passant progressivement à des gravillons de quartz roulés. A mesure qu'on s'élève, ces gravillons augmentent de taille régulièrement et progressivement, et deviennent des galets. Les niveaux supérieurs sont formés par les galets de quartz les plus gros, mêlés à des blocs de silex et de quartzite de grande taille, atteignant des centaines de kilogrammes. Les silex ne proviennent pas du cristallin, mais seulement du Permien de Carolina, ce qui représente quand même un transport d'au moins 200 km. Quant aux quartzites, ils viennent du Trias. Les diamants sont trouvés dans les graviers les plus fins, c'est-à-dire à la base, immédiatement au-dessus des sables. Le sommet de la butte est cuirassé d'une croûte de sable et de graviers cimentés par de la latérite, analogue à celles qu'on peut observer dans la région de Belém, et qui est très générale dans ces contrées.

La sédimentation de plus en plus grossière remplissant cette dépression, et dont l'évolution de la courbe de lit des rivières donne des coupes naturelles, paraît correspondre à un cycle climatique commençant par une

érosion lente du haut bassin, au début d'une période de dégradation forestière, et s'achevant par un épisode de pluies torrentielles ruisselant sur un sol déjà dénudé. La croûte de latérite a pu se former en fin de période, en consolidant un sol que les pluies n'entraînaient plus. Signalons qu'à Pôrto Nacional la sédimentation est plus complexe, car on devrait y distinguer au moins trois cycles successifs.

La coupe de la butte est différente sur son autre versant, plus éloigné du cours actuel du fleuve. Là, les blocs de silex et de quartzite du sommet existent encore, mais les galets de quartz deviennent exceptionnels. En dessous, la sédimentation est seulement constituée d'un limon rougeâtre interstratifié d'argiles bleues et de lits de sables. Comme les blocs de silex et de quartzite proviennent de la région et peuvent aussi bien avoir été transportés par les petits affluents, l'absence de galets de quartz et la plus grande finesse des éléments sont les caractères d'une sédimentation déposée à la suite d'épandages latéraux du fleuve principal. Cela montre qu'à cet endroit le lit actuel, creusé de 40 m, est surimposé au lit fonctionnant à l'époque du remblayage.

Avant de décrire les variations subies vers l'aval, à partir d'Imperatriz, il importe de souligner qu'il n'y a jamais de galets de basalte dans cette terrasse. C'est d'ailleurs normal, car le fleuve n'a entaillé la dalle de basalte que plus tard, en achevant de creuser son lit, et il ne pouvait l'éroder à l'époque du remblayage.

En aval d'Itaguatins, il y a quelques-unes des failles, qui délimitent les gradins descendant vers le centre de la dépression de l'Amazone. J'avais appelé cette dépression un *graben* (1), mais maintenant que je connais mieux la position de certaines de ces failles, je crois que le terme ne s'applique pas, car si l'enfoncement est d'environ 4 000 m au centre, la zone affectée est tellement vaste que cet infléchissement à peine sensible n'intéresse qu'une pellicule d'épaisseur infime proportionnellement à la superficie.

A partir des failles d'Imperatriz abaissant le Trias et le basalte, le fleuve coule en aval dans des basses plaines sans aucune trace d'un ancien remblayage plus élevé. Mais il semble qu'à l'altitude même des basses eaux se trouve le niveau terminal de 40 m d'Itaguatins, avec des galets de quartz identiques, cimentés dans un conglomérat, recouvert par des limons actuels mélangés d'humus délimitant le lit majeur. Les alluvions anciennes du fleuve auraient donc été abaissées par ces failles, dénonçant un rejeu de 40 m depuis l'époque de leur dépôt. Rappelons que la dépression de l'Amazone contraste avec le bouclier brésilien stable, qui la borde sur son flanc Sud, parce qu'elle est le siège d'une tectonique récente (1). Bien que les cailloutis d'Imperatriz soient actuellement au-dessous du niveau des basaltes existant en amont, je n'ai pu y trouver un seul galet

de basalte, ce qui est une excellente confirmation d'un abaissement par faille postérieure à leur dépôt. Ceci évidemment serait infirmé si une prospection plus méthodique permettait ultérieurement d'en découvrir. Menées avec une grande indigence de moyens matériels, mes recherches n'ont pu être, en effet, poussées comme je l'aurais voulu.

Entre autres interprétations possibles, l'abaissement du centre du bassin peut expliquer le remaniement de la courbe de lit du Rio Tocantins, constaté en amont, comme le montre le schéma ci-dessous :

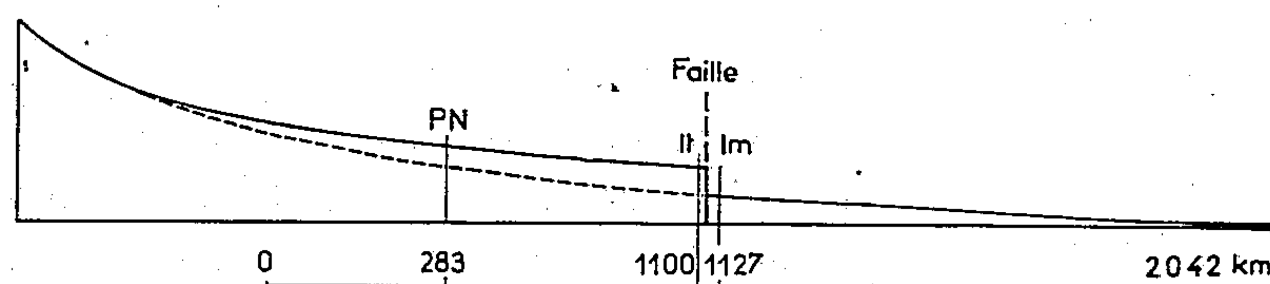


Fig. 2.

En tiretés, le lit actuel; PN, Pôrto Nacional; It, Itaguatins; Im, Imperatriz. Échelle des longueurs d'après un relevé de la C. E. O. R. T. A. (Commission des Études et des Ouvrages des Rio Tocantins et Araguaia) commençant à environ 400 km de la source.

(*) Séance du 24 mars 1958.

(1) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 639 et 918

(Laboratoire de Géologie de l'Institut des Hautes-Études de Tunis.)

PALÉONTOLOGIE. — *Observations sur les œufs de Dinosaures du bassin d'Aix-en-Provence : les œufs à coquilles bistratifiées.* Note (*) de MM. **Raymond Dughi** et **François Sirugue**, présentée par M. Roger Heim.

Les coquilles brisées d'œufs de Dinosaures qui constellent les sédiments détritiques du Rognacien *s. l.* (Bégudien, Rognacien *s. str.*, Vitrollien inférieur) du bassin fluvio-lacustre de Basse-Provence, notamment dans la région d'Aix, ainsi que les coquilles des œufs entiers qu'on observe par centaines en de multiples stations de cet étage, possèdent un même type général de structure (1). Elles sont constituées par l'étroite juxtaposition de « prismes » de calcite (réaction de Meigen) dotés d'une magnifique fluorescence jaune d'or sous la lumière de Wood, cylindriques ou plus souvent grossièrement coniques, perpendiculaires à la surface des coquilles, où leurs extrémités extérieures, généralement plus larges, font saillie en papilles à peu près hémisphériques, tandis que leurs extrémités intérieures, atténuées en pointes mousses parfois déprimées au sommet, se rapprochent à la face interne de la coquille en une sorte de réseau, porteur lui-même en certains cas d'une couche calcifiée sous-jacente qui l'empâte.

Les prismes, entre lesquels s'ouvrent des pores circulaires à trajet droit aboutissant aux dépressions du réseau interne, sont doublement striés : transversalement, par des courbes très serrées et convexes vers l'extérieur de la coquille; longitudinalement, par des lignes rayonnantes issues de la pointe du prisme; ils ont un contour polygonal dans la masse de la coquille, et, en coupe tangentielle, ils apparaissent divisés en colonnes de sections irrégulières très inégales, subdivisées elles-mêmes en éléments plus petits.

Compte tenu de l'épigénisation des anciennes parties protéiques (cuticule, matrix, membrane coquillière), cette structure est à rapprocher de celle de la *couche mammillaire* des coquilles d'œufs d'oiseaux, en particulier des Ratites vivants et fossiles : la couche doublant le réseau interne répond au reste de la membrane coquillière, les prismes sont les homologues bien développés des *mammillæ*, dont ils méritent de recevoir le nom, et la coquille d'œuf de Dinosaure tout entière, qui est dépourvue de couche spongieuse — soit de la partie mécaniquement la plus résistante de l'œuf d'oiseau — doit être considérée comme l'enveloppe d'un œuf de Sauropsidé protégé contre le milieu aérien, mais non adapté à supporter le poids d'un parent au cours de l'incubation.

Les variations principales sur ce thème ont été mises en évidence à l'aide d'un matériel très abondant. Elles intéressent : 1° La forme, cylindrique ou conique, des *mammillæ*; 2° La hauteur des *mammillæ*, c'est-à-dire l'épaisseur de la coquille (0,25 à 3,8 mm); 3° Les diamètres des papilles externes (0,5 à 1,6 mm) et des extrémités internes des *mammillæ* (0,15 à 0,45 mm); 4° L'hétérogénéité plus ou moins poussée des papilles externes et des éléments du réseau interne; 5° Le degré de coalescence des *mammillæ* entre elles, et en conséquence des papilles et des éléments du réseau interne; 6° La proportion et la distribution des *mammillæ* qui se terminent en papilles à la surface externe de la coquille (ornementation de la coquille); 7° La couleur de la calcite des *mammillæ*, qui sont blanches, ou brunes, ou noires, indépendamment de la nature du sédiment encaissant et de la couleur des restes de la membrane coquillière; 8° La forme subsphérique ou ellipsoïdale et les dimensions de l'œuf (nous avons relevé sur les œufs entiers assimilés à des ellipsoïdes de révolution des volumes en litres de 0,4, 0,6, 1, 1,8, 2,2, 2,3, 2,4, 2,7, 3,3). Certains caractères, l'épaisseur des coquilles par exemple, ne sont pas constants pour une sorte d'œuf bien défini par ses autres caractères; on doit leur attribuer la valeur du mode du polygone de fréquence de leur variation.

Nous avons ainsi distingué jusqu'ici, en nous fondant sur l'examen des œufs entiers, neuf sortes différentes d'œufs de Dinosaures présentant entre elles des discontinuités certaines, et l'étude des fragments de coquilles épars et des fragments que nous ont livrés des lessivages (0,25 à 0,30 mm

d'épaisseur) nous permet de soupçonner l'existence de cinq autres sortes d'œufs, si bien que nous ne saurions admettre l'attribution de tous les œufs au seul *Hypselosaurus priscus* (²) et que nous pensons que les connaissances actuelles sur la faune dinosaurienne du Crétacé supérieur de Provence sont encore très incomplètes.

D'assez nombreux fragments de coquilles recueillis dans le Rognacien *s. str.* et dans l'ancien Vitrollien inférieur présentent une variation d'un ordre particulier : ils paraissent comprendre, non pas une, mais deux séries de *mammillæ* superposées, et l'on pourrait croire que chacun d'eux est muni d'une double coquille, qu'il provient d'un *ovum in ovo*. On ne tarde pas à s'apercevoir cependant que les deux coquilles ne sont nullement indépendantes, car les *mammillæ* de la série externe sont une à une dans l'exact prolongement des *mammillæ* de la série interne, et n'en sont séparées que par une discontinuité plus ou moins accentuée de l'épaisseur des stries transversales. Les deux séries sont d'ailleurs d'épaisseurs égales ou inégales, et c'est tantôt l'une, tantôt l'autre qui domine. Ces fragments de coquilles bistratifiées, qui se rapprochent avec évidence des fragments d'œufs normaux auxquels ils sont mêlés, peuvent aussi être plus aberrants, en ce sens que les *mammillæ* de leur série externe manifestent quelque désordre et des malformations, et ne correspondent qu'en partie aux *mammillæ* de la série interne. Un exemplaire s'est même montré tristratifié.

Nous voyons dans ces coquilles, ordinairement plus épaisses que les coquilles habituelles (jusqu'à 6,1 mm), l'effet de la suspension et de la reprise de l'activité sécrétoire de l'oviducte chez quatre ou cinq espèces de Dinosaures sensibles, pendant la formation de leurs œufs, aux prémices des bouleversements climatiques de la fin du Crétacé supérieur.

On a exprimé l'opinion que la conservation d'un grand nombre d'œufs entiers dans les terrains de cette époque s'expliquerait par des défauts de fécondation et d'incubation. Mais il y a lieu de remarquer que l'abondance des restes d'œufs de bas en haut du Rognacien suppose une très active reproduction, que les lieux de ponte étaient vraisemblablement choisis parmi les mieux exposés, et surtout, comme nous le démontrerons sur des exemples précis, qu'on doit la fossilisation des œufs entiers, déposés sur le littoral des marécages — qu'ils fussent éclos ou non — à un enfouissement très rapide sous des *limons de crues*. En attendant les données nouvelles que la sédimentologie pourra livrer sur les conditions de l'extinction des Dinosaures à la limite du Crétacé et du Tertiaire, les seuls indices positifs sur la fin prochaine de ces Reptiles sont donc ceux que peuvent fournir dès maintenant les recherches méthodiques sur leurs coquilles bistratifiées.

(*) Séance du 9 avril 1958.

(1) *Voir* R. Dughi et F. Sirugue, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 707 et 907.

(2) *Voir* A.-F. de Lapparent, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 546.

(*Musée d'Histoire naturelle, Aix-en-Provence.*)

GÉOLOGIE. — *Indices de scheelite dans la région de Saint-Renan* (*Finistère*). Note de MM. **Louis Chauris** et **Robert Moussu**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les premiers indices de scheelite du Pays de Léon ont été découverts par Ch. Pavot, aux environs de Saint-Renan, au début de 1957, au cours de prospection pour l'uranium. Depuis d'autres indices ont été décelés. Ces indices sont localisés dans un granite à grain fin, à microcline et à deux micas, dit granite de Saint-Renan (1), ou dans ses enclaves de roches métamorphiques, ou encore au voisinage de son contact. Ils sont disséminés sur une bande dirigée Ouest-Sud-Ouest, Est-Nord-Est, de 25 km de long sur 5 de large, entre Ploumoguer et Plabennec, et se présentent dans des paragénèses très diverses.

1. *Joints tourmalinisés du granite.* — C'est le mode de gisement le plus répandu, s'observant en particulier dans les carrières de Ploumoguer, de Tourous (Ouest de Saint-Renan) et du Petit-Paris (Sud-Ouest de Saint-Renan).

Au Petit-Paris, le granite, légèrement orienté, est coupé de joints verticaux et subverticaux auxquels est liée la minéralisation. La direction de ces joints varie beaucoup d'une carrière à l'autre. Des joints obliques ou perpendiculaires, longs de quelques dizaines de centimètres, divergent souvent à partir de ces joints verticaux.

Ces joints sont des fissures dont les épontes jointives sont souvent très riches en tourmaline, au point de constituer une véritable *tourmalinite* dont la puissance va d'une fraction de millimètre à plus de 5 cm. La tourmalinite est composée essentiellement de tourmaline, pléochroïque du vert clair au brun vert, en cristaux bien formés ou en fin feutrage; elle est recoupée par de fins filonnets de quartz. La *scheelite* est en mouches de forme irrégulière aux épontes ou en filonnets à l'intérieur de veinules de quartz parcourant la tourmalinite. Le *mispickel* accompagne très souvent la scheelite. Au contact des bandes tourmalinisées, le granite, ailleurs gris bleu, est blanchi sur une épaisseur de 0,5 à 5 cm; il est alors transformé en une roche constituée de petits grains de quartz disposés en traînées et entourant des cristaux de microcline aux contours déchiquetés et des reliques de plagioclases.

L'apport boré nécessaire à la tourmalinisation est passé par les joints

du granite. Tout le fer des micas du granite encaissant a migré pour former la tourmaline, d'où le blanchiment des épontes, suivant un processus évoquant celui décrit récemment dans le champ filonien d'Abbaretz [2].

2. *Tourmalinite écrasée à scheelite.* — Cette minéralisation n'a été observée que dans des éboulis provenant de la région de Keryaouen, au Sud-Ouest de Saint-Renan. La roche est bleu noir, à cassure conchoïdale et montre une minéralisation d'une remarquable régularité, sous forme de mouches de *scheelite*, accompagnées de *mispickel*, disséminées dans la masse.

3. *Mylonite à scheelite située au contact granite-gneiss.* — Les échantillons ont été recueillis en éboulis près de Lamber, à l'Ouest-Sud-Ouest de Saint-Renan. La scheelite, en tout petits grains, est disposée en traînées parallèles à la schistosité, dans des bandes quartzeuses contenant des débris de plagioclases et de microcline; des baguettes de tourmaline sont alignées parallèlement au litage; des bandes vertes constituées de tourmaline feutrée alternent avec ces lits quartzeux. La roche semble être une mylonite du granite à microcline.

4. *Filons de quartz à scheelite encaissés dans le granite.* — Sur le revers d'un chemin creux, au Cosquer-en-Plabennec, un filon de quartz à scheelite recoupe le granite. La scheelite forme de longues et minces veinules (2 à 3 mm sur plusieurs centimètres) dans le filon de quartz; elle s'est développée également dans l'éponte granitique en cristaux dépassant 1 cm.

Dans la carrière de Tourous, la scheelite se présente dans un quartz gras en amas dépassant 5 cm.

Dans la même carrière, la scheelite en petits amas disséminés, de 1 à 2 mm, est associée à du mispickel dans une zone quartzeuse incluse dans le granite.

5. *Scheelite associée à de la cassitérite et du mica blanc.* — Cette paragénèse s'observe dans un *filon quartzeux à mispickel*, encaissé dans le granite de la carrière de Tourous. La scheelite, en grandes plages, moule des lames automorphes de mica blanc ou forme de petits amas dans des zones riches en mica; elle s'est développée aussi en bordure du granite; elle paraît, enfin, mouler des cristaux de cassitérite atteignant 1 cm.

6. *Enfin la scheelite a été observée* : *a*, dans des filonnets de quartz encaissés dans une granulite près de Lamber;

b, dans des filonnets de quartz encaissés dans des gneiss près de Keryaouen;

c, dans un greisen près du Camp, au Nord de Saint-Renan : de gros éboulis de greisen à mispickel montrent quelques mouches de scheelite.

Conclusions. — L'intérêt des indices de scheelite de la région de Saint-Renan réside à la fois dans leur *extension* et dans la *variété* tout à fait remarquable des types de gisements. Si l'on met à part le cas exceptionnel

du greisen à scheelite, deux types principaux peuvent être distingués :

a. Scheelite des filons de quartz recoupant le granite (Le Cosquer, Tourous), la granulite (Lamber), le gneiss (Keryaouen).

b. Scheelite des joints tourmalinisés (Petit-Paris, Tourous, Ploumoguer).

Jusqu'à ce jour, la scheelite était considérée comme rare dans le Massif armoricain : elle était seulement connue à Montbelleux et à Dinan ([3]). Récemment, elle a été signalée à Coat an Noz, près de Belle-Isle-en-Terre, associée au wolfram et à la molybdénite ([4]). L'utilisation systématique de la lampe à rayons ultraviolets amènera probablement la découverte de nombreux autres indices.

(1) Ch. Barrois, *Feuille géologique de Brest au 1/80 000e*, 1902.
(2) L. Chauris et B. Paré, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 6, n° 7, 1957, p. 597.
(3) F. Kerforne, *Bull. Soc. Géol. Min. Bretagne*, 3, 1922, p. 328.
(4) L. Chauris, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2331.

(Laboratoire de Minéralogie de l'Institut Catholique de Paris.)

PÉDOLOGIE. — *Variation de la composition chimique des solutions des sols suivant les horizons pédologiques.* Note de M. **Marc Schœller**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les solutions des divers horizons pédologiques, aussi bien des sols podzoliques que des sols bruns, ont des compositions différentes, mais présentent certains caractères communs.

L'étude des solutions de divers sols et des eaux des nappes phréatiques sous-jacentes de la région bordelaise nous a montré que la composition chimique des eaux d'imbibition des sols varie avec l'horizon pédologique. Cette étude a porté sur des sols podzoliques situés au Haillan, à Martignas, à Caupian et sur des sols bruns à Baron, à Pompignac, aux environs de Bordeaux.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Solutions des podzols. — La teneur en calcium et en magnésium des solutions des sols est généralement faible ou nulle en surface. Elle augmente légèrement vers la profondeur (carrière du Haillan, février 1954; carrière de Martignas, décembre 1955). La faible concentration à la surface des horizons pédologiques est due au lessivage par les eaux d'infiltration. Mais pendant les périodes où l'évapo-transpiration se fait particulièrement sentir, il peut y avoir un renversement du gradient de concentration (carrière de Martignas et carrière de Caupian).

Les alcalins Na et K varient plus ou moins suivant les horizons et leurs

teneurs relatives dépendent beaucoup plus des échanges de bases, comme l'indique, en particulier, le rapport K/Na.

La concentration des bicarbonates n'est pas non plus toujours la même dans les solutions des divers horizons; mais on observe des règles de distribution : la tendance générale est un accroissement vers la profondeur, surtout lorsqu'il y a eu un lessivage récent. A la suite d'une longue période pluvieuse, les bicarbonates sont, au contraire, plus abondants dans les horizons A, lieu de production importante du CO_2 par suite de l'activité biologique.

Le rapport SO_4/Cl reste à peu près le même pendant les périodes d'infiltration, alors qu'il subit des variations d'un horizon à l'autre pendant la période d'évapo-transpiration. Il en est d'ailleurs de même du rapport Mg/Ca.

Un fait important doit être signalé. La concentration en chlore varie très peu suivant les horizons pédologiques. Il est pour le moment difficile d'interpréter d'une manière précise cette constatation.

Ainsi, il y a une différenciation chimique des solutions des sols suivant les horizons. Elle n'est certes pas très poussée dans les sols podzoliques, ce qui est vraisemblablement dû :

1° à la nature presque absolument siliceuse de la roche-mère; il y a peu de substances facilement solubles et par conséquent aussi, peu de précipitations;

2° au lessivage important par les pluies abondantes qui traversent rapidement les sables, et empêchent ainsi toute concentration des éléments chimiques dans les solutions.

Seule, l'évapo-transpiration peut amener des perturbations qui sont cependant peu marquées.

Solutions des sols bruns. — Le calcium et le magnésium présentent une différenciation. Leurs teneurs sont, en effet, généralement plus élevées en surface et en profondeur que dans la partie moyenne.

La concentration en sodium varie aussi suivant les horizons. Mais si, dans certains cas, elle s'accroît, dans d'autres elle diminue vers la roche-mère. Le même phénomène a lieu pour le rapport K/Na selon les échanges de bases souvent puissants en raison de la nature argileuse des sols.

Les chlorures, eux, semblent traverser les terrains sans être sensiblement affectés.

Ici aussi il y a une différenciation suivant les horizons pédologiques. Mais elle est beaucoup plus poussée et plus nette que dans les solutions des sols podzoliques. Cela tient :

1° à la nature argileuse des terrains et à la nature calcaire de la roche-mère. Les eaux d'infiltration rencontrent donc des éléments chimiques facilement attaquables. Il peut ainsi aussi se produire des précipitations;

2° à la vitesse d'infiltration relativement lente des eaux superficielles, ce qui permet aux eaux de se charger abondamment en sels. Cette lenteur relative est due à la nature argileuse des sols.

On voit ainsi que la composition chimique des solutions des sols n'est pas la même dans les différents horizons d'un même sol, et que la différence entre les divers horizons est beaucoup plus prononcée dans le cas des sols bruns que dans celui des sols podzoliques.

(*Laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences de Bordeaux.*)

MICROPALÉONTOLOGIE. — Lapidopiscum *nov. gen., type nouveau de Radiolaire viséen, famille des* Lapidopiscidæ *fam. nov., de l'ordre des* Albaillellidæ *Defl.* 1953. Note (*) de M. **Georges Deflandre**, présentée par M. Jean Piveteau.

Lapidopiscum n. g. *piveteaui* n. sp., diffère profondément de tous les Radiolaires connus par ses caractères insolites : structure dorso-ventrale, columelles pariétales à trabécules, apophyses frangées et arcs apophysaires, double cône spongieux antapical.

L'ordre des *Albaillellidea*, créé ([1]) pour la famille des *Albaillellidæ* Defl. 1952, peut être défini : Radiolaires fossiles à coque siliceuse à paroi mince normalement non perforée, de forme allongée et à symétrie bilatérale, pourvue de columelles non axiales, éventuellement noyées dans la paroi, développant hors de la coque un système squelettique externe, diversement constitué. Présentement, ces Radiolaires ne sont connus qu'au Carbonifère inférieur (Viséen de la Montagne Noire, des Pyrénées, de Pologne, du Harz, des confins algéro-marocains).

Chez les *Albaillellidæ* à coque longuement conique, le squelette pousse extérieurement deux branches opposées, réunies peu avant leur terminaison aiguë par un pont plus ou moins arqué. La branche principale correspond, dans l'intérieur de la coque, à la columelle dorsale, qui peut porter des trabécules latérales [*cf.* G. Deflandre ([2]), *fig.* 4].

Dans le nouveau genre *Lapidopiscum* ([3]), la structure est beaucoup plus complexe et l'étude d'une cinquantaine de spécimens n'a pas encore permis d'élucider la signification de tous les détails entrevus. Les individus repérés n'appartiennent d'ailleurs probablement pas tous à une seule et même espèce.

Le type, *Lapidopiscum piveteaui* n. sp. (*fig.* 1 à 4, 7, 8) possède une coque en cloche asymétrique à apex cornu dont la partie la plus convexe sera qualifiée de *dorsale*. Une mince columelle est située à peu de distance de cette paroi (*fig.* 1) à laquelle elle est reliée par des trabécules plus ou moins bien conservées; partie de la région basale de la corne apicale, cette columelle émet une liaison avec la corne dorsale et se prolonge finalement

hors de la coque par une courte poutrelle qui s'évase en un cône d'un tissu siliceux spongieux. Symétriquement et ventralement existe une autre columelle, souvent mal discernable, qui se prolonge aussi, hors de la coque,

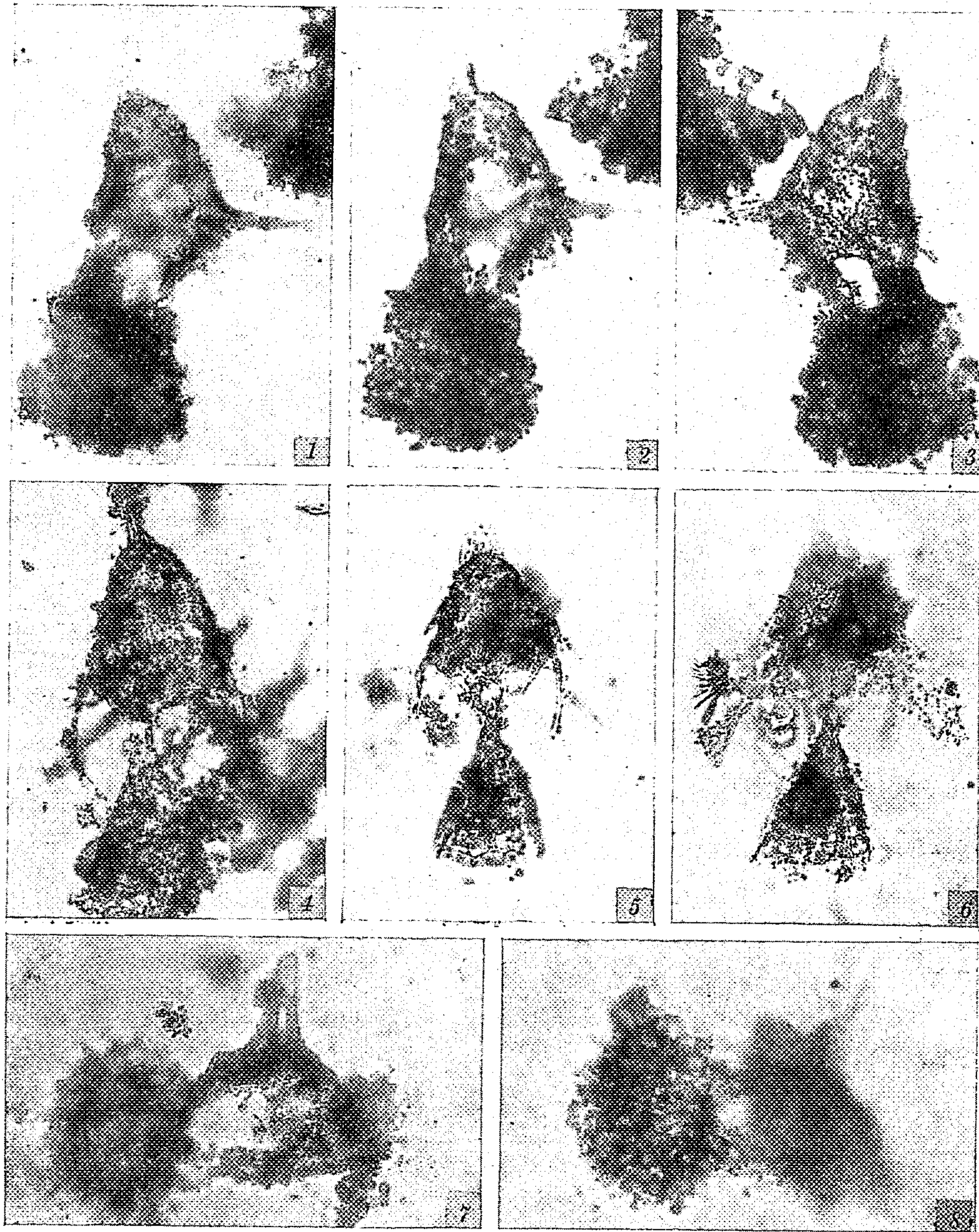


Fig. 1 à 8. — *Lapidopiscum piveteaui* n. g. n. sp. du Viséen de Cabrières (Hérault). 1 à 3, holotype, en coupe optique (1), en vue latérale gauche (2) et droite (3); 4, paratype, en vue ventrale oblique; 5 et 6, (var. ?) même spécimen, en vue ventrale, dans deux plans différents; 7, paratype, vue latérale droite; 8, paratype, vue antapicale oblique. Grossissement : 240 environ.

en un cône analogue; les deux cônes, coalescents, ne forment qu'un bloc, conique en vue dorsale ou ventrale (*fig.* 4, 5, 6), biconique en vue latérale (*fig.* 1 à 3).

La corne dorsale, parfois courte, parfois énorme (variabilité individuelle ou caractère éventuellement à retenir ?) est en rapport avec un système d'apophyses arquées tendant à se recourber vers la région postérieure ventrale. Deux de ces formations (arcs apophysaires) se rejoignent et se soudent sous le cône ventral (*fig.* 4, 5); deux autres, frangées en une sorte de dentelle, tendent, chez certains individus, à s'écarter du corps (*fig.* 6).

La paroi de la coque est mince, plus ou moins bosselée (ondulée en coupe optique, *fig.* 1); elle paraît bien avoir été originellement pleine et non perforée, comme celle des *Albaillella*; mais une structure lamelleuse n'a pas été observée chez *Lapidopiscum*.

Ainsi la structure de la coque proprement dite, chez *Lapidopiscum* comme chez *Albaillella*, diffère profondément de tout ce que nous connaissons chez les Radiolaires des autres ordres. Par contre, et c'est un fait remarquable, la structure spongieuse, présente chez *Lapidopiscum*, est identique à celle caractérisant de nombreux Radiolaires Sphærellaires : même disposition parallèle et irrégulière de planchers perforés et de colonnettes, telle qu'on la distingue parfaitement figures 5-6 et 8,

La microfaune de Radiolaires conservée dans les nodules phosphatés viséens présente un intérêt considérable, tant par les extraordinaires types nouveaux et aberrants qu'elle nous révèle (*Albaillella, Palæoscenidium, Ceratoikiscum, Lapidopiscum,* etc.) accompagnés de nombreuses formes nouvelles de Sphærellaires et de Nassellaires (encore inédites), que par les données paléobiologiques qu'elle nous fournit et dont un premier exemple a été donné récemment ([4]).

(*) Séance du 9 avril 1958.

([1]) G. Deflandre, *Titres et Travaux scientifiques* (Supplément 1949-1953), Paris, 1953, p. 14.

([2]) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 872.

([3]) *Lapidopiscum* nov. gen. Coque siliceuse mince, en cloche asymétrique, à columelles dorsale et ventrale prolongées hors de la coque en deux cônes coalescents spongieux. Génotype : *Lapidopiscum piveteaui* n. sp. Caractères du genre; une forte corne dorsale.

([4]) G. Deflandre et M. Deflandre-Rigaud, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 968.

(*Laboratoire de Micropaléontologie de l'École Pratique des Hautes Études, Paris.*)

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Sur les intensités des bandes d'émission du ciel nocturne dans le proche infrarouge.* Note (*) de M. **Maurice Dufay**, transmise par M. Jean Cabannes.

Les enregistrements du spectre du ciel nocturne dans le proche infrarouge au moyen d'un monochromateur à réseau tournant suivi d'un photomultiplicateur ont permis d'étudier les variations d'intensité des bandes de OH et de la bande « atmosphérique » de O_2 (8 640 Å). Une corrélation assez nette entre l'intensité de cette dernière bande et celle de la raie 5 577 Å de [O I] a été trouvée.

1. Dans une Note précédente (1), nous avons donné des indications sur les premiers résultats obtenus sur le spectre du ciel nocturne entre 0,7 et 1,1 μ avec un monochromateur à réseau tournant associé à un photomultiplicateur de Lallemand à cathode Cs-O-Ag refroidie. Divers perfectionnements apportés à l'équipement ont permis d'améliorer notablement la sensibilité du dispositif et les enregistrements récents présentent une bien meilleure définition (*fig.* 1).

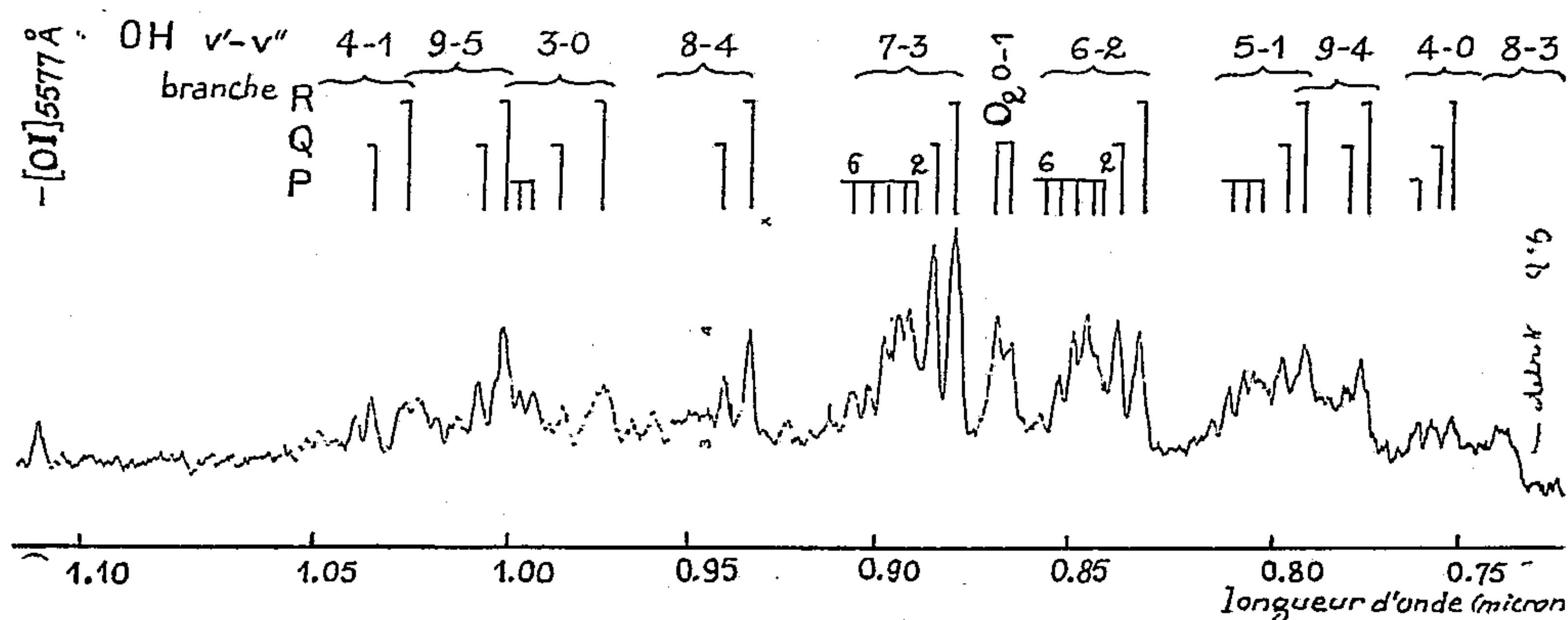


Fig. 1.

Le pouvoir de résolution de l'instrument est d'environ 15 Å. Il est suffisant pour distinguer les cinq premières raies P(2) à P(6) des bandes de rotation-vibration de OH, les composantes relatives aux deux niveaux $^2\Pi_{3/2}$ et $^2\Pi_{1/2}$ n'étant généralement pas séparées. La répartition des intensités dans les branches P correspond à une température de rotation voisine de 250° K, en bon accord avec les déterminations précédentes (2). En outre il y a accord général entre les intensités relatives des bandes observées et les intensités théoriques calculées par Heaps et Herzberg (3) et par Roach (4) à partir des probabilités de transition de Shklovsky (5). Toutefois pour le niveau de vibration $v' = 9$, les bandes (9-4) et (9-5) ont une intensité nettement inférieure aux valeurs prévues.

2. La seule radiation n'appartenant pas au système de rotation-vibration de OH est la bande O-1 du système atmosphérique de O_2 ($b_1\Sigma_g^+ \rightarrow X^3\Sigma_g^-$,

branche P à 8 659 Å, branche R à 8 629 Å). Sur 50 nuits d'observation, en 1957, on a remarqué ses fortes variations d'intensité, déjà relevées par plusieurs auteurs. Elles sont sensibles au cours d'une même nuit, mais ne paraissent pas présenter de loi bien déterminée. Les variations saisonnières ont été importantes : leur amplitude atteint 100 % de la valeur moyenne, et deux maximums ont été relevés, le premier en juin, le deuxième plus important en octobre.

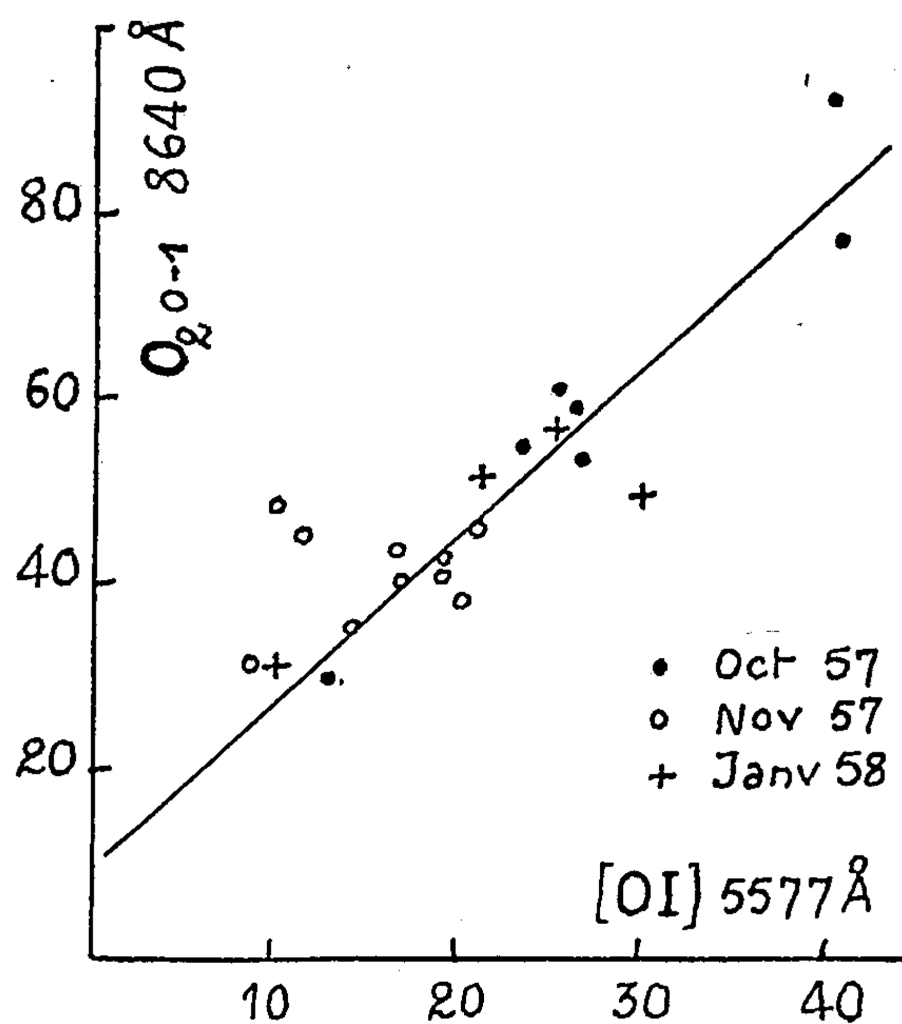


Fig. 2.

Quant aux bandes de OH, elles ont, comme l'année précédente, présenté une intensité exceptionnelle au cours de quelques nuits de la fin du mois de novembre, avec généralement un maximum prononcé entre 1 h et 3 h T. U.

3. Le graphique des variations saisonnières de l'intensité de la bande (0-1) de O_2 est parallèle au graphique correspondant de la raie 5 577 Å de [OI], obtenu à partir des mesures photométriques de Barbier (6) au même lieu d'observation (l'Observatoire de Haute-Provence). Cette remarque nous a conduit à étudier plus en détail la relation existant entre l'intensité de ces deux émissions, déjà entrevue par Berthier (7) par spectrophotométrie, mais dont l'étude n'est pas possible au moyen des photomètres usuels utilisant des cellules à Cs-Sb.

A cet effet on a enregistré, en même temps que le proche infrarouge, la raie 5 577 Å de [O I] du spectre du second ordre du réseau. On peut ainsi mesurer, sur un même enregistrement, les intensités des deux radiations émises par la même région du ciel à quelques minutes d'intervalle, et étudier les variations

de leur rapport indépendamment de tout étalonnage photométrique. Au cours d'une même nuit il n'y a pas une corrélation très étroite entre les intensités, les heures des maxima et des minima ne coïncidant généralement pas. Il existe par contre une corrélation notable entre les intensités moyennes journalières, comme le montre la figure 2 où chaque point représente une nuit d'observation.

La corrélation trouvée est plus lâche que celle existant entre la raie 5 577 Å de [O I] et les bandes de Herzberg de O_2 ([6]). On peut dire cependant qualitativement que la bande atmosphérique de O_2 est toujours intense quand la raie verte est en période de maximum, toujours faible dans le cas contraire.

4. La sensibilité de l'appareil étant 1,4 fois plus grande pour la radiation 8 640 Å du spectre du premier ordre que pour la radiation 5 577 Å du second ordre, nous voyons que le rapport des intensités O_2(O-1)/O I 5 577 Å varie entre 2 et 4,5 et a la valeur moyenne 2,5. Durant la période d'observation, la raie 5 577 Å a eu, d'après Barbier pour intensité moyenne 4.10^8 quanta. $cm^{-2}.s^{-1}$ (au-dessus de l'atmosphère). On en déduit que l'intensité moyenne de la bande atmosphérique (O-1) de l'oxygène avait pour ordre de grandeur $1,5.10^9$ quanta. $cm^{-2}.s$ au-dessus de l'atmosphère.

(*) Séance du 31 mars 1958.
(1) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 264.
(2) A. B. MEINEL, *Astrophys. J.*, 112, 1950, p. 120; J. DUFAY et M. DUFAY, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 426.
(3) *Z. Physik*, 133, 1952, p. 48.
(4) *Publications commitese of C. S. A. G. I.*, London, 1956.
(5) *Communication au Congrès de Liège*, 1956 (résumé ronéotypé).
(6) *The Airglow and the auroræ*, London, 1956.
(7) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1796.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Accumulation de composés phénoliques chez les plantes atteintes de maladies à virus.* Note de MM. **Claude Martin** et **Georges Morel**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Après avoir mis en évidence, par chromatographie sur papier, l'accumulation de composés phénoliques chez les plantes atteintes de maladies à virus, l'identification de ces composés a été entreprise. Il s'agit de dérivés de l'acide caféique : l'acide chlorogénique, et des isomères de ce corps, parmi lesquels l'acide isochlorogénique et un autre composé, dont la nature n'a pu être totalement élucidée.

L'un de nous a récemment montré que le suc cellulaire de Tabac atteint de maladies à virus présentait une absorption anormale d'oxygène. Cette observation nous a amenés à penser que cette absorption d'oxygène pouvait être due à l'oxydation de composés phénoliques en présence de polyphénoloxydases, toujours très actives chez les plantes malades.

Nous avons pensé qu'il serait intéressant d'étudier ces composés phénoliques chez les plantes saines et malades.

Pour cela, 15 g de feuilles de Tabac, var. Samson, provenant de plantes jeunes ayant de 5 à 6 feuilles bien développées, étaient broyés à froid dans de l'alcool méthylique; après filtration, la solution était évaporée à sec sous vide à 40° C et le résidu remis en solution dans 2 ml d'eau distillée.

Cette solution était ensuite chromatographiée sur du papier Whatman n°s 1 ou 4. Dans le but d'obtenir de bonnes séparations, nous avons étudié un grand nombre de solvants : le meilleur nous a semblé être le mélange butanol-acide acétique-eau 40-10-50; cependant, les séparations obtenues avec ce solvant n'étaient pas encore parfaites; nous avons tenté de les améliorer en tamponnant le papier suivant la méthode mise au point par Mac Farren ([1]) pour la séparation des acides aminés, et finalement nous avons obtenu d'excellents résultats en utilisant un papier tamponné à pH 7,5 (tampon phosphate 0,067 M) et comme solvant le mélange butanol-tampon phosphate 0,067 M, pH 7,5-acide acétique 150-50-5.

Les chromatogrammes étaient révélés par plusieurs réactifs des phénols : acide sulfanilique diazoté, *p*-nitraniline diazotée, chlorure ferrique, nitrate d'argent ammoniacal.

Cette technique nous a permis de mettre en évidence trois taches principales dont l'importance est beaucoup plus grande sur les chromatogrammes des extraits de plantes atteintes du virus de la Mosaïque du Tabac que sur ceux de plantes saines. Dans ces conditions, les R_f de ces trois composés étaient 0,25, 0,33 et 0,42. Nous avons désigné ces composés provisoirement par les n°s 1, 2, 3.

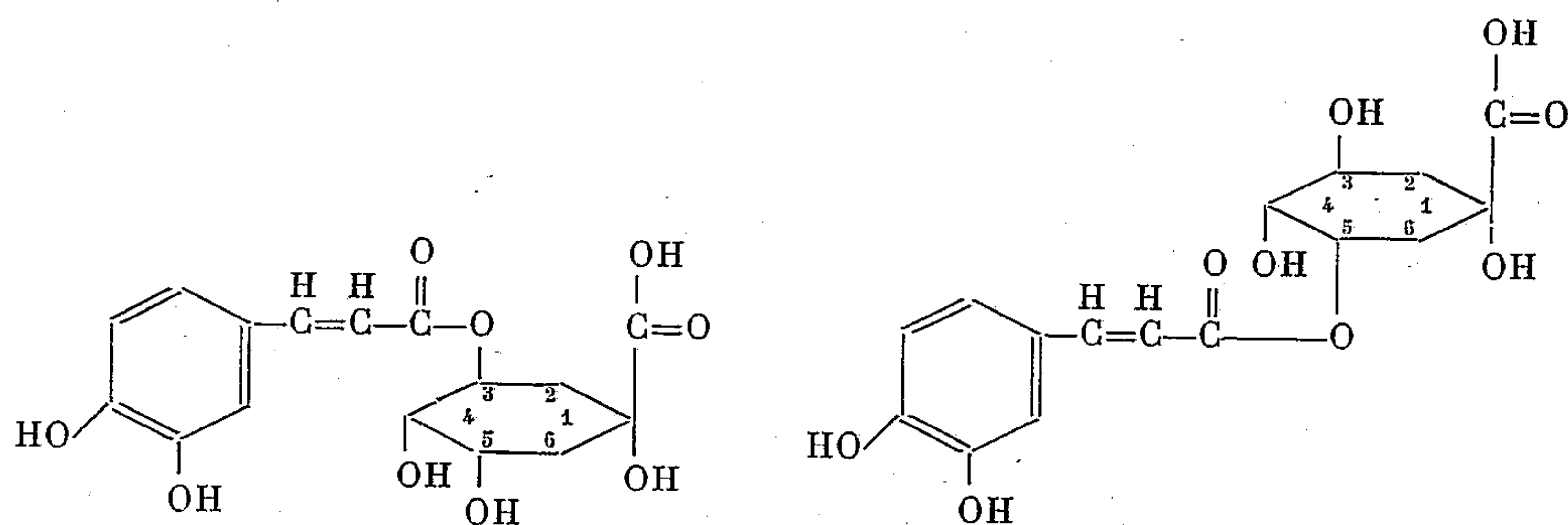
Dans le but d'identifier ces phénols, nous avons cherché à en extraire des quantités pondérables. Pour cela, 2 à 3 kg de feuilles étaient broyés à froid dans du méthanol, la solution filtrée était évaporée sous vide et le résidu sec repris par un faible volume de méthanol. Cette dernière solution était déposée en bandes continues sur des feuilles de papier Whatman n° 3, tamponné à pH 7,5, et chromatographiée une première fois dans le mélange butanol-tampon pH 7,5-acide acétique 150-50-5; après développement, chacune des bandes correspondant aux trois phénols était éluée et rechromatographiée avec un deuxième solvant : butanol-éthanol-eau 40-10-20, puis de la même façon avec un troisième solvant : l'acide acétique à 2 %.

En concentrant l'éluat du composé n° 3, nous avons obtenu une substance qui cristallise en fines aiguilles rassemblées en mâcles ayant la forme d'oursins et fondant à 208° C. Ce corps, facilement soluble dans l'alcool et l'acétone, est pratiquement insoluble dans l'éther et le chloroforme; ses solutions se colorent en vert par Cl_3Fe, ce qui semble indiquer que nous avons affaire à un orthodiphénol. Il donne, en présence de nitrite de sodium et de soude, une coloration rose caractéristique de l'acide

cafféique (Hoepfner, 1928) [2]. Or, on sait depuis Freudenberg (1920) [3] que chez les plantes l'acide cafféique existe généralement en combinaison avec l'acide quinique pour former un depside : l'acide chlorogénique. Or, le point de fusion de l'acide chlorogénique : 208° C, correspond à celui du corps que nous avons isolé.

Il semble donc que nous ayons affaire à l'acide chlorogénique; pour vérifier cette identification, nous avons isolé l'acide chlorogénique de grains de café vert suivant la technique de Gorter [4]. Les deux composés, celui isolé du Café et celui isolé de Tabac, se présentent de la même manière, leur point de fusion est identique et ne varie pas lorsqu'on les mélange; leur R_f est identique dans les solvants étudiés; leurs spectres d'absorption ultraviolets coïncident exactement. Il s'agit donc bien de l'acide chlorogénique.

Le composé n° 2, isolé de la même manière, ne cristallise pas. Par hydrolyse alcaline, il donne également les acides cafféique et quinique. Or, Barnes [5] a montré qu'en plus de l'acide chlorogénique, le café renferme des isomères résultant de la combinaison des acides cafféique et quinique; l'un de ces isomères est l'acide isochlorogénique pour lequel l'acide quinique est estérifié en position 5 par l'acide cafféique, alors que pour l'acide chlorogénique cette estérification a lieu en position 3. L'estérification en position 5 favorise la formation d'une lactone et Barnes et ses collaborateurs ont montré qu'on isole toujours un mélange acide et lactone correspondante, si bien qu'il est impossible d'obtenir une forme cristalline à point de fusion net.



Néanmoins, par chromatographie sur papier, ce composé donne une tache possédant un R_f bien déterminé, qui correspond exactement au R_f de l'acide isochlorogénique du Café; il semble donc que l'on ait affaire à l'acide isochlorogénique.

Le phénol n° 1 n'existe qu'en très faible quantité chez le Tabac et nous n'avons pas pu le faire cristalliser; par hydrolyse alcaline, nous avons également obtenu l'acide cafféique, mais nous n'avons pas pu mettre en évidence l'acide quinique, car les réactions caractéristiques de ce corps

sont beaucoup moins sensibles. Nous pensons cependant qu'il pourrait également s'agir d'un autre isomère de l'acide chlorogénique signalé par Uritani et coll. (6) sous le nom d'acide pseudochlorogénique.

(1) MAC FARREN, *Anal. Chem.*, 23, 1951, p. 168.
(2) W. HOEPFNER, *Chem. Z.*, 36, 1932, p. 991.
(3) K. FREUDENBERG, *Bei.*, 53 B, 1920, p. 232.
(4) K. GORTER, *Bull. Dept. Agric. Indes Néerl.*, 14, 1907, p. 162.
(5) H. M. BARNES et al., *Contr. Centre Lab. Gen. Foods*, 72, 1950, p. 4178.
(6) I. URITANI et MIGANO, *Nature*, 175, 1955, p. 812.

(*Stations centrales de Pathologie et de Physiologie végétale, C. N. R. S., Versailles.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *A propos du comportement du noyau chez le* Batophora Oerstedi, *J. Ag.* (*Dasycladacées*) *cultivé, soit à l'obscurité, soit en présence de ribonucléase.* Note de Mme **SIMONE PUISEUX-DAO**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Des séjours à l'obscurité ou en présence de ribonucléase permettent de mettre en évidence le rôle de l'acide ribonucléique d'origine nucléaire dans les synthèses cytoplasmiques chez le *Batophora Oerstedi*.

Des expériences récentes de H. Stich et W. Plaut (1) ont démontré que la ribonucléase dissoute dans le milieu de culture d'*Acetabularia* (Dasycladacées) vivantes stoppe le métabolisme général, azoté en particulier, dans des fragments aussi bien nucléés qu'anucléés. Ils ont mis en évidence, de plus, que des fragments anucléés dont l'acide ribonucléique (ARN) a été détruit par la ribonucléase, ne peuvent plus reprendre leurs synthèses après l'expérimentation, alors que des fragments anucléés dont le métabolisme a été arrêté par l'obscurité ou par la trypoflavine, retrouvent leur activité pendant un temps plus ou moins long, lorsqu'ils sont replacés dans des conditions normales, leurs réserves en ARN devant suffire momentanément. Ces expériences prouvent que l'ARN cytoplasmique est indispensable aux synthèses et que cet ARN ne peut se reformer dans le cytoplasme seul.

Des résultats que nous avons obtenus avec le *Batophora Oerstedi*, Algue tout à fait proche des *Acetabularia*, peuvent compléter les conclusions des auteurs précités. En effet, nous avons vu que le noyau du *Batophora* sécrète, dans le cytoplasme, des gouttelettes semblant provenir des nucléoles (6). Or, ces gouttelettes sont essentiellement constituées d'ARN, puisque sur du matériel fixé, leur coloration (azocarmin acétique) disparaît totalement après action de la ribonucléase à 55° C pendant 30 mn au moins; dans ce cas d'ailleurs, les nucléoles deviennent eux-mêmes pâles. Que les gouttelettes soient produites par les nucléoles ne fait aucun doute; car on observe assez souvent sur des Algues fixées et colorées des nucléoles

dont la surface est hérissée de telles émissions. Celles-ci traversent le suc nucléaire avant de sortir par des pores de la membrane nucléaire. Ces faits laissent penser que les nucléoles doivent être des centres de synthèse d'ARN et que cet ARN est, au moins en partie, émis dans le cytoplasme, où il sert probablement d'après les expériences de H. Stich et W. Plaut de précurseur à l'ARN cytoplasmique ou tout au moins en permet la formation.

De plus, le fonctionnement des nucléoles et l'émission d'ARN sont fortement influencés par le métabolisme général de la cellule : par exemple, dans des milieux nutritifs pauvres tels que de l'eau de mer pure, les nucléoles sont moins développés et la faible colorabilité du suc nucléaire atteste la pauvreté en gouttelettes d'ARN; au contraire, si les Algues sont cultivées dans de l'eau de mer additionnée d'une solution de terre (Erdschreiberlösung), les nucléoles sont plus volumineux et le noyau, très colorable, contient une grande quantité d'ARN qu'il sécrète abondamment dans le cytoplasme périnucléaire.

Le séjour des *Batophora* à l'obscurité peut durer fort longtemps sans que pour cela les Algues meurent. Au cours de ces périodes d'obscurité, la photosynthèse est abolie, le métabolisme et le « niveau énergétique » des cellules au sens de K. Beth ([2]) et de J. Haemmerling et H. Stich ([3]) sont fortement diminués. Le noyau en subit le contrecoup; le fonctionnement des nucléoles s'arrête progressivement; après huit jours, leur taille n'est pas changée, mais le suc nucléaire contient moins de gouttelettes et les émissions sont amoindries; au bout d'un mois, les nucléoles rapetissés se réunissent en une seule masse, tandis que le reste du noyau n'est presque plus colorable. Ces phénoménes s'accentuent encore, si le séjour à l'obscurité est prolongé. La diminution de taille des nucléoles et leur réunion en une seule masse ont également été observés chez l'*Acetabularia*, en particulier par H. Stich ([4]).

Si l'on essaie de faire agir de la ribonucléase sur les *Batophora* vivants, nous avons vu que les nucléoles se modifiaient de façon analogue ([6]) : diminution de taille, réunion en une seule masse et arrêt des émissions nucléaires; cependant, l'arrêt est toujours précédé par une augmentation en nombre et en volume des gouttelettes. Ces faits peuvent être interprétés de la manière suivante : la ribonucléase détruit surtout l'ARN cytoplasmique, plus facilement accessible, ce qui produit un abaissement considérable du métabolisme [H. Stich et W. Plaut sur l'*Acetabularia* ([1]), J. Brachet sur divers matériels ([5])]; le noyau sécrète alors beaucoup plus d'ARN, palliant ainsi au déficit; mais ce phénomène est lui-même arrêté, parce que le métabolisme général est devenu trop bas pour que les nucléoles puissent continuer leurs synthèses; d'où des figures de repos analogues à celles que produit l'absence de lumière.

En conclusion, il semble probable que les nucléoles soient des centres de synthèse d'ARN, que cet ARN émigre en partie dans le cytoplasme où il est à l'origine de l'ARN cytoplasmique d'une manière encore inconnue. C'est sans doute par ce biais que le noyau est indispensable à la vie du cytoplasme; par contre, le fonctionnement du noyau et des nucléoles spécialement est entièrement soumis aux possibilités métaboliques du cytoplasme.

(1) H. Stich et W. Plaut, *J. Bioph. Bioch. Cyt.*, 4, n° 1, 1958, p. 119.
(2) K. Beth, *Z. Naturf.*, 8*b*, 7, 1953, p. 334.
(3) J. Haemmerling et H. Stich, *Z. Naturf.*, 2*b*, 3, 1956, p. 162.
(4) H. Stich, *Experientia*, 12, n° 1, 1956, p. 7.
(5) J. Brachet, *Biochemical Cytology*, Academy Press, New-York, 1957.
(6) S. Puiseux-Dao, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1076.

(*Laboratoire de Botanique de la Sorbonne.*)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Étude sur les polyholosides des tissus ligneux de quelques Angiospermes à bois archaïque*. Note (*) de Mme **Maryse Orcel**, transmise par M. Louis Emberger.

Gabriel Bertrand a été le premier à signaler la différence fondamentale existant entre le tissu ligneux des Gymnospermes et celui des Angiospermes (1), (2). Il a constaté, en effet, que les premiers donnaient à l'hydrolyse des quantités importantes de mannose, tandis que les seconds n'en libéraient pas. En réalité, d'autres auteurs ont reconnu depuis que l'hydrolyse de certains bois d'Angiospermes donnait également du mannose, mais en très petite quantité.

Par contre, G. Bertrand et G. Brooks ont montré que le bois des Angiospermes contenait beaucoup plus de pentosanes que celui des Gymnospermes (3), (4).

C'est pourquoi, il nous a paru intéressant d'étudier quelques Angiospermes, dont le bois présente des caractères archaïques (5), afin de rechercher si, du point de vue chimique, ce bois avait des caractères gymnospermiques ou angiospermiques.

Nous avons opéré sur des rameaux dont nous avons supprimé les feuilles et enlevé tous les tissus extérieurs au bois; ces rameaux ont été ensuite réduits en poudre et cette poudre a été desséchée à l'étuve jusqu'à poids constant.

C'est dans ce bois réduit en poudre que nous avons recherché les mannanes et les pentosanes suivant la technique que nous indiquons ci-après.

Le mannose est libéré par hydrolyse avec un acide dilué (Cl H à 5 %), en sorte que la cellulose n'est pratiquement pas attaquée. La durée de

l'hydrolyse est fixée à 6 h pour éviter une destruction ultérieure du mannose par l'acide bouillant ([6]). L'hydrolysat est filtré, neutralisé à la soude ([7]), ([8]), puis évaporé sous vide jusqu'à concentration convenable.

Le poids de produit hydrolysé et le taux d'évaporation sous vide sont déterminés par une première analyse, qui permet de précipiter le mannose des concentrats dans lesquels la teneur en sucre est à peu près constante pour toutes les analyses ([8]). La précipitation du mannose par la phénylhydrazine n'étant pas totale et variant avec la concentration, il nous a paru indispensable de prendre cette précaution pour que nos résultats soient comparables.

A. — *Gymnospermes typiques.*

		Mannose (%).	Pentosanes (%).
Abiétacées	*Pinus sylvestris*	12,2	3,2
	Picea axelsa	11,9	3,6
	Larix vulgaris	13,3	4,3

B. — *Angiospermes à caractères archaïques.*

		Mannose (%).	Pentosanes (%).
Schizandracées	*Schizandra grandiflora*	0,18	9,2
Wintéracées	*Drimys Winteri*	0,17	9,0
Cercidiphyllacées	*Cercidiphyllum japonicum*	0,22	7,5
Eupteléacées	*Euptelea polyandra*	0,19	7,4
Trochodendracées	*Trochodendron aralioides*	0,24	11,0
Illiciacées	*Illicium japonicum*	0,23	10,4
Eupomatiacées	*Eupomatia laurina*	0,21	8,3
Anonacées	*Anona cheirimolia*	0,22	15,4
	Asimina triloba	0,25	9,5
Lardizabalacées	*Akebia quinata*	0,26	12,8
	Decaisnea Fargesii	0,39	11,0
	Holbœllia latifolia	0,25	10,9
Dilléniacées	*Actinidia chinensis*	0,17	13,0
	Hibbertia volubilis	—	10,8
Calycanthacées	*Calycanthus lævigatus*	0,25	8,4
	Chimonanthus fragrans	0,33	11,2
Magnoliacées	*Magnolia grandiflora*	0,33	12,9
	Liriodendron tulipifera	0,20	13,3
	Michelia Champaca	0,27	9,4
	Michelia Figo	0,25	11,7
	Manglietia insignis	0,26	9,5
	Talauma Hodgsoni	0,24	12,2
Berbéridacées	*Berberis vulgaris*	0,16	8,5

C. — *Angiospermes typiques.*

		Mannose (%).	Pentosanes (%).
Saxifragacées	*Deutzia crenata*	0,3	10,4
Tiliacées	*Tilia cordata*	0,6	18,9
Salicacées	*Populus nigra*	0,8	14,5

Le mannose est précipité sous forme de mannosephénylhydrazone en milieu hydroalcoolique (9), (10).

Les résultats sont exprimés en grammes de mannose pour 100 g de bois sec.

Le dosage des pentosanes est basé sur le fait que ceux-ci sont transformés en furfurol par distillation dans l'acide chlorhydrique. Les hexoses des bois, qui sont libérés au cours de cette distillation, donnent de l'oxyméthylfurfurol, qu'on détruit par une deuxième distillation. Le furfurol obtenu est dosé par la méthode au bromure-bromate décrite par la Sous-Commission d'Analyse de la Conférence périodique de la Cellulose (11).

Les résultats sont exprimés en grammes de pentosanes pour 100 g de bois sec.

De l'étude des tableaux, il ressort que *les Angiospermes, dont le tissu ligneux a des caractères anatomiques archaïques qui le rapprochent du tissu ligneux des Gymnospermes, présentent une composition polysaccharidique de leur bois analogue à celle du tissu ligneux des Angiospermes typiques.* Les affinités chimiques de ces Angiospermes sont donc nettement angiospermiques.

(*) Séance du 31 mars 1958.
(1) G. Bertrand, *Comptes rendus*, 129, 1899, p. 1025.
(2) G. Bertrand, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 23, 1900, p. 87.
(3) G. Bertrand et G. Brooks, *Comptes rendus*, 213, 1941, p. 961.
(4) G. Bertrand et G. Brooks, *Comptes rendus*, 214, 1942, p. 295.
(5) C. R. Metcalfe et L. Chalk, *Anatomie of the dicotyledons*, Oxford, 1950.
(6) A. Roudier et L. Eberhard, *Mém. Serv. Chim. État*, 36 (4e), 1951, p. 383.
(7) A. Nowotnowna, *Biochem. J.*, 2, 1936, p. 2177.
(8) A. Roudier et L. Éberhard, *Mém. Serv. Chim. État*, 36 (4e), 1951, p. 391.
(9) A. Roudier et L. Éberhard, *Mém. Serv. Chim. État*, 35 (2e), 1950, p. 13.
(10) A. Roudier et L. Éberhard, *Mém. Serv. Chim. État*, 37 (3e), 1952, p. 227.
(11) L. Brissaud, *Mém. Serv. Chim. État*, 35 (1er), 1950, p. 57.

PALYNOLOGIE. — *Premières remarques sur l'étude palynologique d'un guano fossile du Hoggar.* Note (*) de MM. **Armand Pons** et **Pierre Quezel**, transmise par M. Louis Emberger.

A la suite de nos premiers travaux sur l'étude palynologique de paléosols sahariens (1), nous avons essayé d'étendre nos recherches à divers sédiments riches en matériel organique susceptibles de fournir des résultats positifs. Nous avons de la sorte pu étudier un guano fossile dont l'attribution au Daman (*Procavia rufipes*) est à peu près certaine, provenant des sommets du Hoggar, et plus spécialement d'un abri sous roche du Taessa, massif situé à une dizaine de kilomètres au Sud de l'Ilamane,

un des points culminants du Hoggar. L'altitude du lieu de prélèvement peut se situer aux environs de 2 000 m.

Cet échantillon s'est révélé extrêmement riche en matériel sporo-pollinique particulièrement bien conservé et, après action de la liqueur de Schultz, de la potasse et acétolyse, il a été possible de dénombrer en moyenne entre 300 et 500 grains par préparation sous lamelle de 22 × 22 mm.

D'une façon très schématique, un pourcentage effectué sur 300 grains et sur la même préparation nous a fourni les résultats suivants par famille : Crucifères, 35 %; Éricacées, 12 %; Graminées, 11 %; Anacardiacées, 10 %; Composées, 5 %; Oléacées et Ombellifères, 4 %; Urticacées, 3 %; Caryophyllées, Chénopodiacées, Juglandacées, Labiées et Ptéridophytes, 2 %; Cypéracées, Polygonacées, Salicacées, 1 %; Acéracées, Caprifoliacées, Fagacées, Polygalacées, Typhacées-Tiliacées et Gymnospermes, moins de 1 %; Indéterminées, 3 %.

Il est certes très difficile et illusoire de vouloir établir un spectre pollinique significatif sur un guano d'herbivore, l'animal établissant un choix certain dans la flore qui l'entoure; d'autre part, la station (abris sous roche) rend compte de l'abondance relative des pollens appartenant à la flore rupicole et nitrophile locale qui, à cette époque, était constituée par diverses Chénopodiacées et Urticacées, ainsi que par au moins trois espèces de Fougères (*Cheilanthes* sp., *Asplenium* div.). Mais, il convient de remarquer l'allure indiscutablement méditerranéenne de cette flore, où prédominent largement des familles, telles que Crucifères, Anacardiacées, Éricacées, Oléacées et Ombellifères.

La détermination spécifique de tous nos pollens est bien souvent délicate et fera l'objet d'une publication ultérieure. Mais, il est d'ores et déjà possible de dresser la liste suivante, si l'on se contente, pour des raisons de commodité, d'envisager pour le moment seulement les espèces arborescentes et arbustives :

Gymnospermes : *Cedrus atlantica, Cupressus* cf. *Dupreziana, Ephedra major, Pinus halepensis.*

Angiospermes : *Acer* cf. *monspeliensis, Pistacia Lentiscus* et *P. terebinthus, Sambucus* sp., *Erica arborea, Quercus* sp., *Juglans regia, Phillyrea* cf. *media, Fraxinus xanthoxyloides, Salix* sp., *Tilia platyphyllos.*

Cette liste, bien que succincte, permet dès à présent de faire les remarques suivantes :

— L'extrême abondance des pollens d'*Erica* et de *Pistacia* permet d'affirmer la place non négligeable qu'occupaient ces deux espèces dans la couverture végétale;

— L'existence en quantité appréciable de pollen de Noyer et celle, bien plus réduite, de pollen de Tilleul, confirme l'existence, en Afrique

du Nord, à une date récente, de ces espèces qui ne sont plus considérées actuellement comme indigènes;

— La rareté des pollens des espèces arborescentes majeures : Cèdre, Cyprès, Chêne, Érable;

— Enfin, la présence de *Fraxinus xanthoxyloides* qui traduit le caractère nettement montagnard de cette flore.

Grâce au personnel de la Section d'électronique physique de Saclay et spécialement à M. Labeyrie, nous avons obtenu la datation de notre échantillon par le dosage du radiocarbone, soit en valeur absolue : 4 680 ± 300 ans.

Ainsi, la flore présente dans notre guano paraît contemporaine du Néolithique saharien, et probablement de celle que nous a livré l'abri sous roche de Méniet, situé à 300 km au Nord-Est, et qui présentait toutefois, très probablement, en raison de son altitude plus faible (1000 m), des caractères nettement plus xérophiles.

L'existence sur les sommets du Hoggar, il y a moins de cinq millénaires, d'une flore de caractère méditerranéen si accusé, où figurent encore des éléments arborescents actuellement absents des rivages méridionaux du bassin, confirme l'ampleur et la rapidité des modifications climatiques qui ont entraîné la désertification du massif. L'indication fournie par le radiocarbone doit grossièrement chiffrer le début de cette phase aride; en effet, la conservation de ce guano, matériel extrêmement hygroscopique dans un simple abri sous roche, est impensable sous un climat relativement humide. L'ensemble des espèces recensées permet d'ailleurs d'affirmer que la flore méditerranéenne culminale présentait déjà des caractères de régression, l'abondance des Éricacées, des Anacardiacées et des espèces herbacées très probablement annuelles, suggère plutôt l'idée d'une garrigue claire, que celle d'une forêt.

Les espèces arborescentes n'étaient toutefois pas absentes; mais, même si elles n'étaient pas consommées par les herbivores, ce qui est peu probable, du moins pour les Angiospermes, l'extrême rareté de leurs pollens ne permet pas d'admettre l'existence d'une couverture forestière. Elles devaient plutôt constituer une ripisylve très fragmentaire, ou subsister seulement à proximité de quelques points d'eau permanents indiqués par la relative abondance de pollens de Cypéracées, Polygonacées et Typhacées.

(*) Séance du 31 mars 1958.

(1) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1656 et *Trav. Inst. Rech. Sah.*, Alger, 4, 1957.

CYTOLOGIE. — *L'ultrastructure du blépharoplaste des Infusoires ciliés.* Note (*) de M[me] **Cécile Noirot-Timothée**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Si les cils et les flagelles possèdent tous la même ultrastructure fondamentale, les faits sont beaucoup moins clairs en ce qui concerne les éléments infraciliaires. Pour essayer de dégager les traits essentiels de la morphologie des bases ciliaires, nous avons étudié deux types de Ciliés de la panse des Ruminants : les Isotrichidæ (Holotriches Trichostomes) et les Ophryoscolecidæ (Spirotriches Entodiniomorphes). Dans les deux cas, le cil possède la structure désormais classique : neuf paires de fibrilles formant une couronne autour des deux fibrilles axiales. Les fibrilles périphériques se prolongent à l'intérieur du cytoplasme, tandis que les fibrilles axiales se terminent sur un corpuscule osmiophile situé au niveau de la limite externe de la cellule. Ce *grain axial*, sensiblement sphérique, de 80 mμ de diamètre environ, semble souvent entouré d'une sorte de halo clair souligné vers l'intérieur du Cilié par une petite calotte osmiophile quelquefois finement granuleuse.

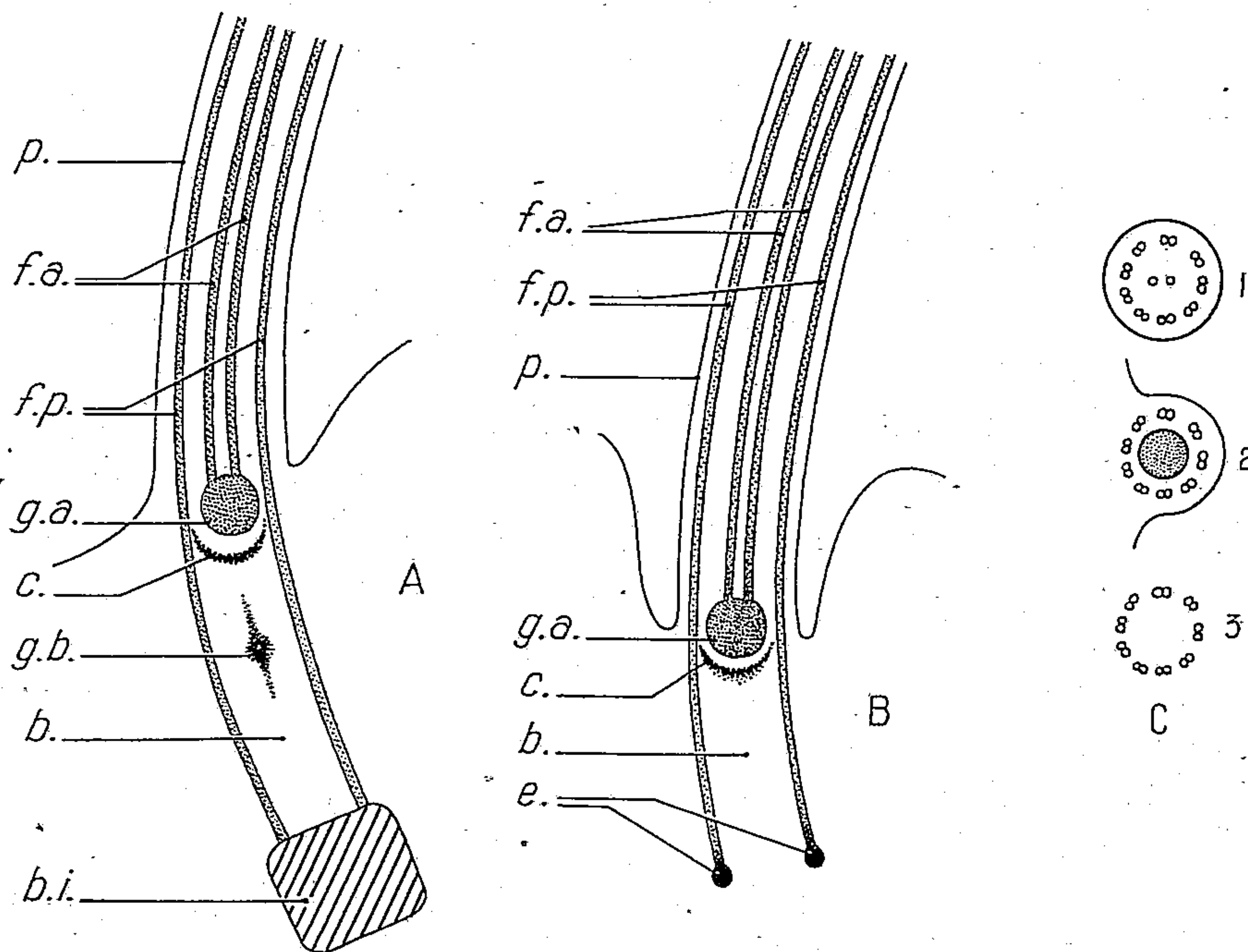


Fig. 1. — Schémas montrant l'ultrastructure des cils et des blépharoplastes; *A*, coupe longitudinale d'un cil et d'un blépharoplaste chez un Ophryoscolecidé; *B*, la même chez un Isotriche; *C*, coupes transversales au niveau de la partie libre du cil (1), du grain axial (2) et du blépharoplaste (3); *b*, blépharoplaste; *b. i.*, baguette infraciliaire; *c*, calotte granuleuse; *e*, épaississements terminaux des fibres périphériques; *f. a.*, fibres axiales du cil; *f. p.*, fibres périphériques du cil; *g. a.*, grain axial; *g. b.*, granulations intrablépharoplastiques; *p*, pellicule.

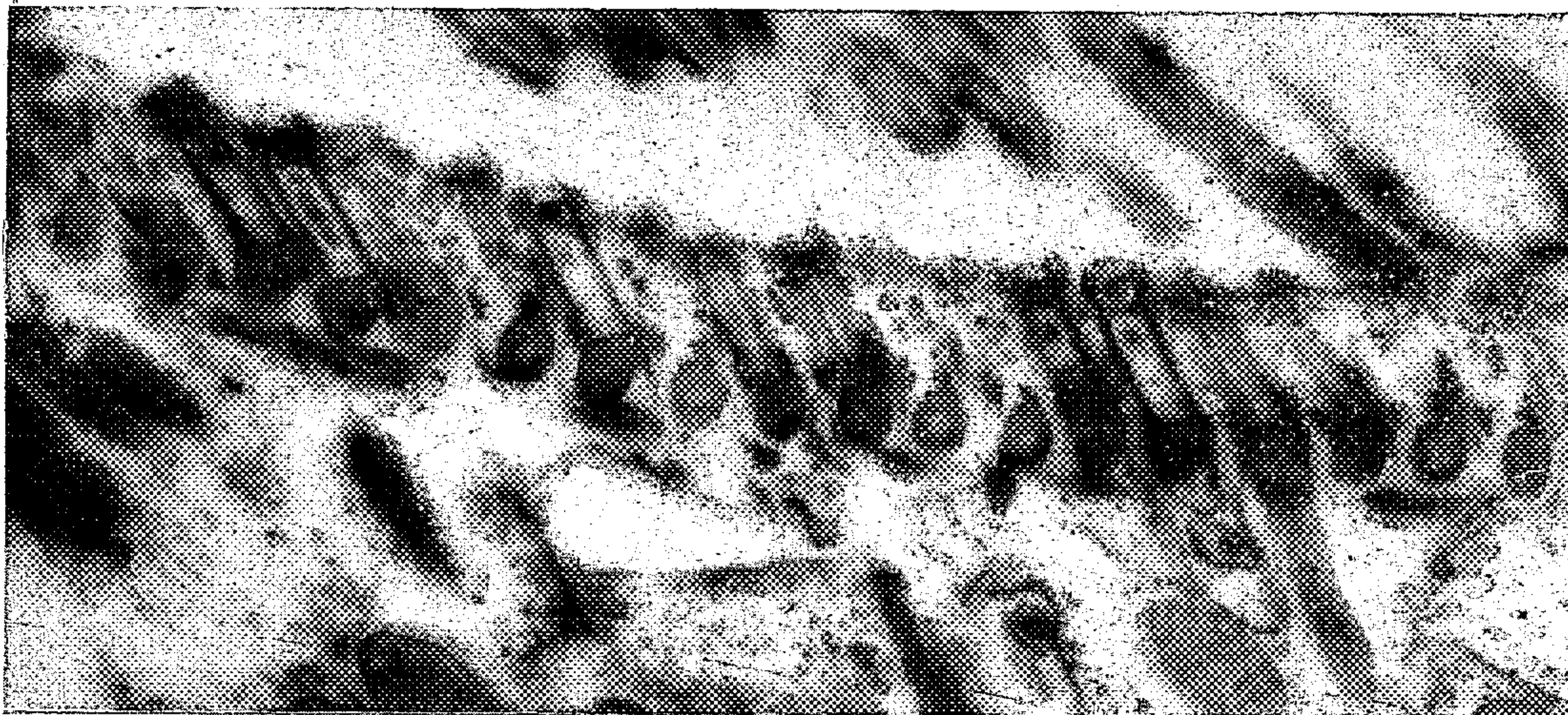
En dessous du grain axial, les fibres périphériques du cil déterminent à l'intérieur du cytoplasme un cylindre dont la hauteur est de 300 mμ chez *Isotricha* et de 400 mμ chez les Ophryoscolecidæ. Nous reconnaissons avec la plupart des auteurs que ce cylindre représente le *blépharoplaste* (1). Les fibres axiales n'y pénètrent jamais, mais, chez les Ophryoscolécidés, il contient fréquemment quelques fines granulations qui, en coupe transversale, peuvent prêter à confusion. Le blépharoplaste des Isotriches est ouvert à sa base; les extrémités des fibrilles formant sa paroi sont simplement marquées par de petits épaississements. Chez les Ophryoscolècidés au contraire les blépharoplastes apparaissent fermés à leur base par des masses osmiophiles plus ou moins rectangulaires sur les clichés; ce sont les coupes des baguettes infraciliaires (2), éléments de nature vraisemblablement squelettique, sous-jacents aux blépharoplastes, mais n'en faisant pas partie intégrante.

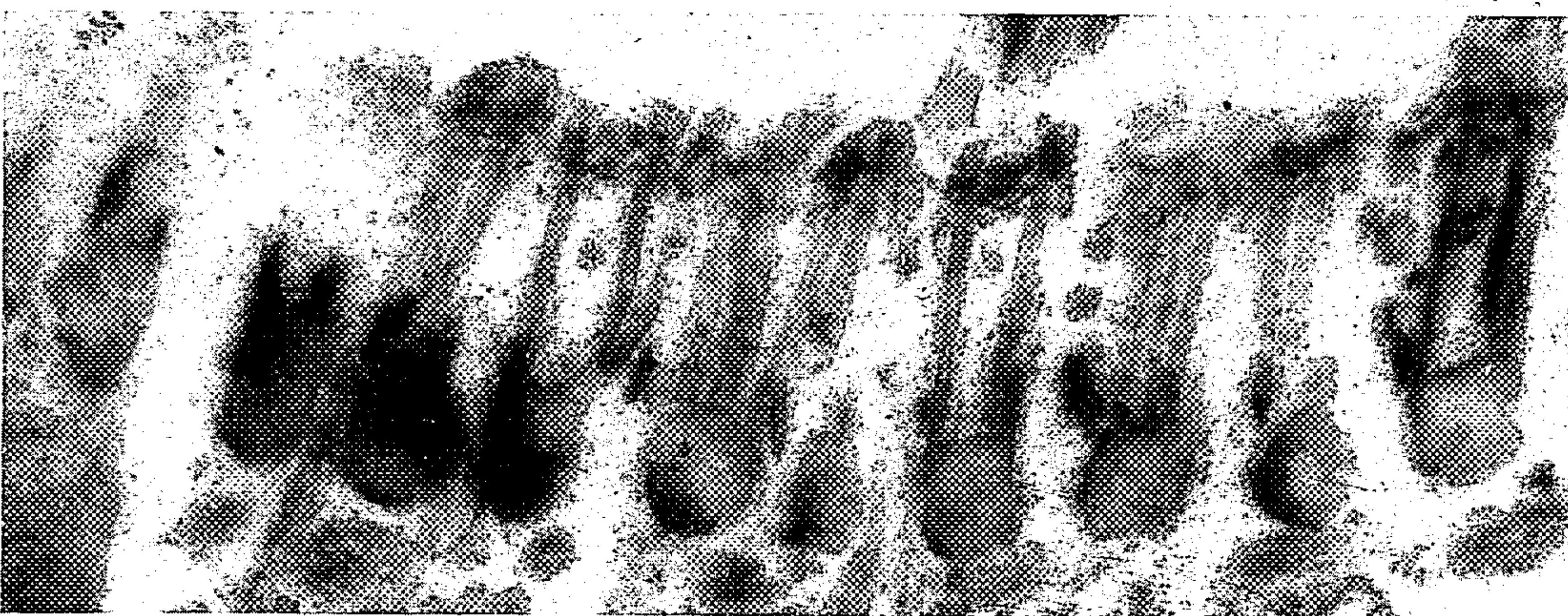
En somme, le *blépharoplaste* se présente comme un cylindre mesurant environ 150 mμ de diamètre et de 300 à 400 mμ de hauteur; sa paroi est constituée par neuf paires de fibrilles tubulaires parallèles à son grand axe, et le cytoplasme qu'il renferme ne se distingue apparemment pas de celui qui l'environne. A l'extrémité distale de ce cylindre se trouve le grain axial accompagné de sa petite calotte. Nous avons pu observer des blépharoplastes sous cette forme typique, lors des tout premiers stades de la division de quelques *Entodinium*, avant que ne se fasse la poussée des cils (3).

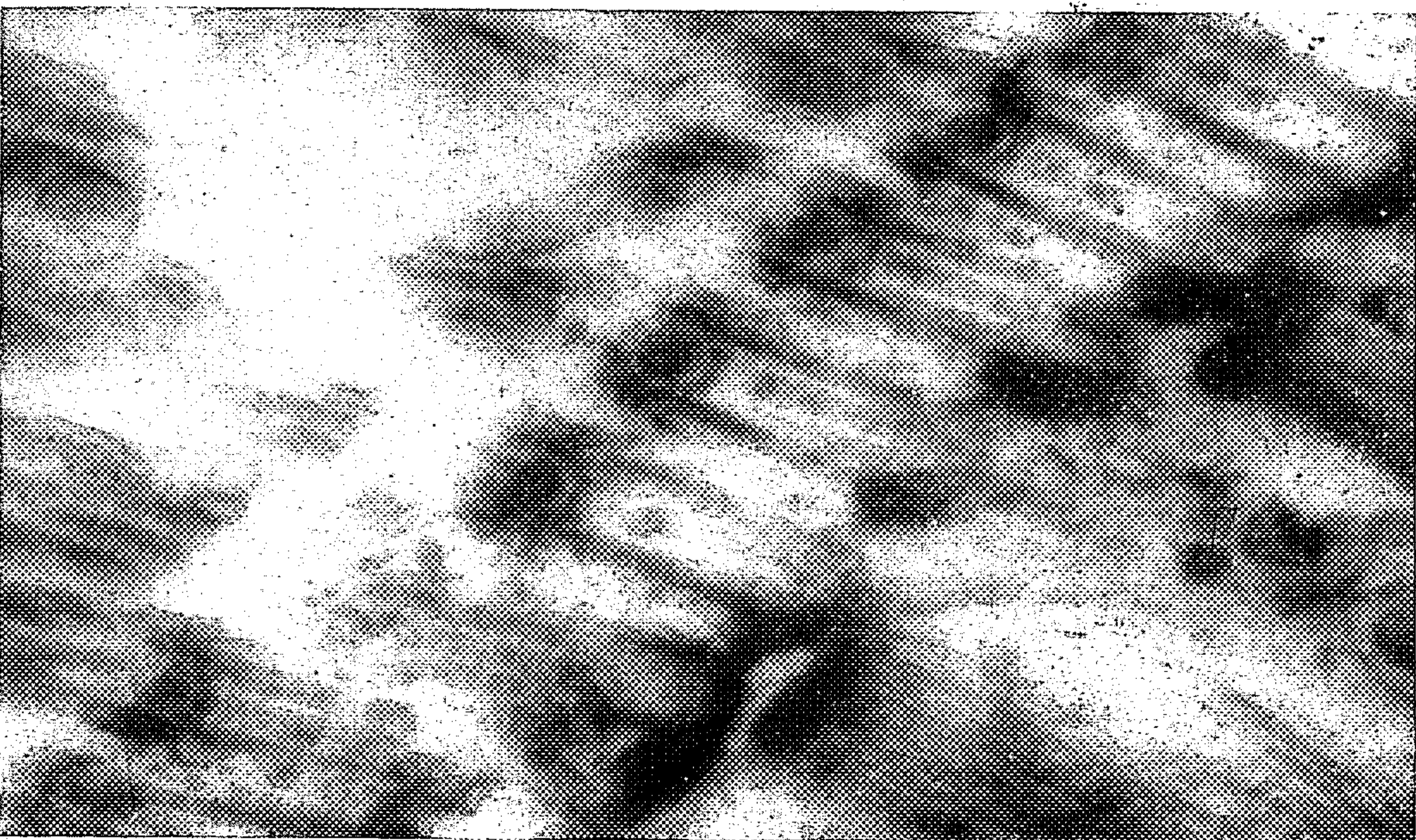
Les structures plus compliquées observées dans quelques cas, notamment celui des blépharoplastes des épithéliums vibratiles (4), peuvent sans doute se ramener toutes à des variations de cette organisation fondamentale.

Une formation comparable à notre grain axial n'a guère été observée que chez *Spirostomum ambiguum*, où Randall (5) l'a interprété à tort comme étant le cinétosome, chez *Euplotes patella* (6) et chez la Chrysomonadine *Chromulina psammobia* (7).

Plusieurs auteurs [(8) et (9)] ont observé que les centrioles de certaines cellules, au repos ou en division, possédaient une ultrastructure comparable à celle des blépharoplastes (sans le grain axial toutefois). Cette analogie n'est pas très surprenante puisque de nombreux travaux ont démontré l'origine centrosomienne des grains infraciliaires ou infraflagellaires. Mais dans d'autres cas le centrosome (10) a été décrit comme une masse osmiophile homogène [spermatides d'*Helix pomatia* (11) et de *Spirotreptus castaneus* (12), *Pyrsonympha* (13), *Chromulina* (7)]. On pourrait à la rigueur admettre que cette substance osmiophile représente l'archoplasme et que l'incidence des coupes examinées n'a pas permis d'observer le centriole proprement dit, mais alors on devrait retrouver une telle substance autour


1

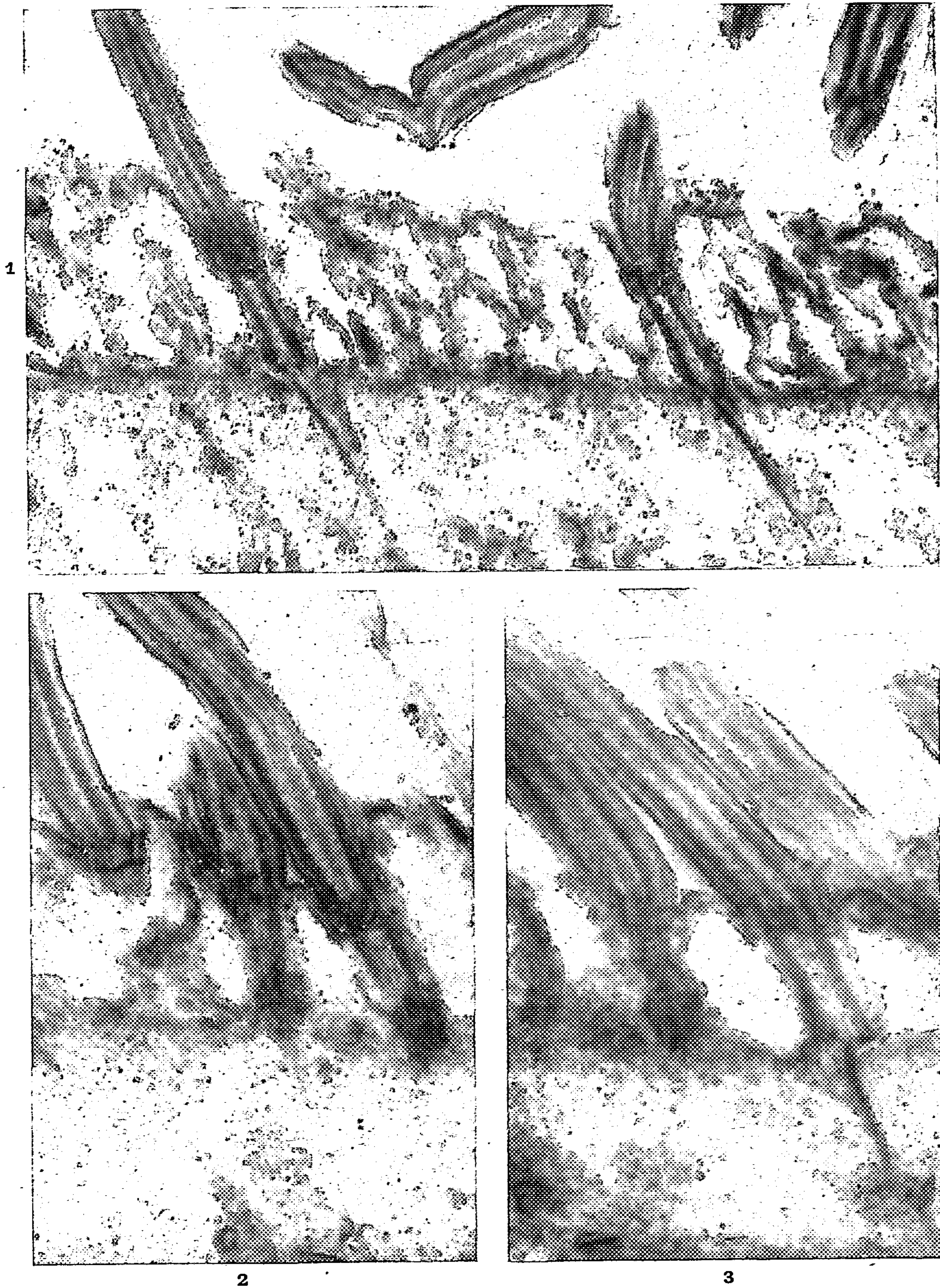

2


3

Coupes verticales ou un peu obliques de zones ciliaires d'*Ophryoscolecidæ*. Formés par les prolongements intracytoplasmiques des fibrilles périphériques des cils, les blépharoplastes sont fermés à leur base par les baguettes infracilaires, sur lesquelles s'insèrent les fibres rétrociliaires. A l'extrémité distale du blépharoplaste se trouvent le grain axial et sa petite calotte. Comparer avec la figure 1 *A*.

1 : × 30.000; 2 : × 55.000; 3 : × 67.500.

PLANCHE II.



Coupes de la région corticale de plusienrs *Isotricha*. Le blépharoplaste possède la même ultrastructure que chez les Ophryoscolecidæ, avec notamment le grain axial et sa petite calotte. Il n'existe pas de baguette infraciliaire mais seulement un épaississement des extrémités des fibrilles formant la paroi du blépharoplaste. Comparer avec la figure 1 *B*. De courtes racines ciliaires courent dans l'ectoplasme.
1 : × 40.000; 2 et 3 : × 67.500.

des centrioles structurés, en particulier autour de ceux des leucocytes, car dans ce cas les techniques de la cytologie classique révèlent une sphère archoplasmique bien développée. Or les clichés publiés ne montrent rien de tel. Cependant, dans leur dernière Note, Bessis et Breton-Gorius ([14]) décrivent le centriole des leucocytes comme un cylindre entouré de deux couronnes de neuf « massules », chaque massule étant réunie par un fin tractus (ou pont) à l'une des fibres formant la paroi du cylindre. Ces deux couronnes pourraient fort bien ne pas faire partie du centriole et correspondre à un archoplasme structuré. Mais ce n'est là qu'une hypothèse, et en vérité il nous faut bien reconnaître que, dans l'état actuel de nos connaissances, nous ne pouvons pas attribuer au centrosome une ultrastructure bien définie. L'étude de cet organite dans de nombreuses cellules, aux rôles et aux potentialités variés, nous apportera sans doute un jour la clé de ce qui se présente encore actuellement comme une énigme.

(*) Séance du 31 mars 1958.

([1]) Ou cinétosome, d'après Chatton.

([2]) Nous avons montré récemment que les fibres rétrociliaires sont insérées sur ces baguettes (*Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1286).

([3]) E. Fauré-Frémiet les décrit comme des vésicules ovoïdes (*Ann. Rev. Microbiol.*, 11, 1957, p. 1-6).

([4]) D. W. Fawcett et K. R. Porter, *J. Morphol.*, 94, 1954, p. 221-282; J. Rhodin et T. Dalhamn, *Z. Zellforsch. Mikr. Anat.*, 44, 1956, p. 345-412; etc.

([5]) *Nature*, 178, 1956, p. 9-14; *Symp. Soc. Exp. Biol.*, 10, 1957, p. 185-195.

([6]) L. E. Roth, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 3, 1957, p. 985-1000.

([7]) E. Fauré-Frémiet et Ch. Rouiller, *Exp. Cell Research*, 14, 1958, p. 47-67.

([8]) E. de Harven et W. Bernhard, *Z. Zellforsch.*, 45, 1956, p. 378-398.

([9]) M. Bessis et J. Breton-Gorius, *Bull. Micr. appl.*, 7, 1957, p. 54-56.

([10]) Avec les auteurs classiques, nous considérons que le centrosome est formé d'un grain central ou centriole entouré d'une sphère d'archoplasme d'où s'irradie l'aster.

([11]) P.-P. Grassé, N. Carasso et P. Favard, *Ann. Sc. Nat.*, *Biol. anim.*, 11e série, 18, 1956, p. 339-380.

([12]) P.-P. Grassé, O. Tuzet et N. Carasso, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 337.

([13]) P.-P. Grassé, *Arch. Biol.*, 67, 1956, p. 595-611.

([14]) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1289.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres Organisés et Laboratoire de Microscopie électronique appliquée à la Biologie, C. N. R. S., Paris.*)

BIOLOGIE MARINE. — *Sur la régénération de la région pharyngienne chez* Syllis gracilis *Grube* (*Annélide Polychète*). Note de Mlle **Christiane Baltardive**, présentée par M. Louis Fage.

Caullery et Mesnil ont constaté, pour la première fois en 1919 ([1]), que *Syllis gracilis* Grube était capable de régénérer la partie antérieure du corps en différenciant un nouveau pharynx comportant une trompe, un proventricule et un ventricule.

Nous avons repris l'étude de ce phénomène d'un point de vue à la fois expérimental et histologique, sur des individus de *S. gracilis* recueillis dans le port d'Alger.

Une première série d'opérations nous a permis de confirmer le fait que, chez ce Syllidien, une régénération antérieure s'effectue toujours avec différenciation d'un nouveau pharynx, quel que soit le niveau d'amputation. Des tronçons courts (de cinq à deux segments) isolés par deux sections simultanées, sont capables de régénérer à la fois une partie postérieure et une région antérieure avec un tractus pharyngien.

Des expériences d'ablations électives ont été effectuées pour rechercher les potentialités régénératrices du pharynx en l'absence de régénération de métamères antérieurs.

La reconstitution totale du tractus pharyngien a lieu après ablation simultanée de la trompe, du proventricule et du ventricule.

De même, des ablations électives de trompe, de proventricule, de trompe et de ventricule, de proventricule et ventricule, sont régulièrement suivies de la régénération des parties réséquées.

Une étude histologique de la néoformation du tractus pharyngien, corrélative d'une régénération antérieure, nous a permis de préciser la nature tissulaire des différentes parties du pharynx régénéré.

De quatre à six jours après amputation de segments antérieurs, apparaît, au niveau de section, un renflement ectodermique à partir duquel s'effectue une invagination. Celle-ci s'accroît jusqu'à rejoindre l'intestin. L'individualisation de la trompe et du proventricule s'effectue au niveau de ce diverticule ectodermique. Le proventricule se forme à la partie postérieure où les cellules mésodermiques se disposent en deux couches concentriques; la première, contiguë à l'ectoderme, donne naissance à la couche de muscles transversaux, la deuxième est à l'origine des muscles radiaires. Antérieurement, les cellules ectodermiques sécrètent l'épaisse cuticule caractéristique de la trompe; le mésoderme reconstitue la musculature.

Corrélativement le ventricule se différencie. Son origine est endodermique; la partie distale de l'intestin, immédiatement au contact du proventricule néoformé, prolifère et détermine la formation de cette partie du pharynx.

Les processus morphogénétiques qui ont lieu au cours de la régénération et du développement embryonnaire du pharynx sont donc semblables : trompe et proventricule sont d'origine ectodermique, le ventricule est endodermique. Le mésoderme, dans les deux cas, n'intervient que pour former la musculature pharyngienne.

(1) CAULLERY et MESNIL, *Comptes rendus*, 169, 1919, p. 926.

BIOLOGIE MARINE. — *Potentialités de sexualisation réelles et virtuelles au cours de la stolonisation chez les* Syllinæ (*Annélides Polychètes*). Note de M. **Maurice Durchon**, présentée par M. Louis Fage.

Chez les Syllidiens qui se reproduisent uniquement par stolonisation, la maturation génitale s'opère dans un certain nombre de segments postérieurs. Des processus morphogénétiques concomitants déterminent une transformation somatique des métamères sexués en un stolon qui, finalement, se sépare de la partie antérieure, asexuée, ou souche. Dans les conditions naturelles, plusieurs stolonisations peuvent se succéder. Les périodes de sexualisation sont cependant généralement séparées par un temps plus ou moins long de repos sexuel, pendant lequel la souche régénère de nouveaux segments. On peut ainsi étudier les potentialités de sexualisation réelles; on constate que le nombre de métamères qui restent toujours asexués est généralement élevé. Le rapport du nombre total de segments primitifs, ayant sexualisé, au nombre de segments initiaux, a une valeur moyenne de 0,45 chez *Syllis amica* Quatrefages (après deux stolonisations) et de 0,39 chez *Syllis vittata* Grube (après trois stolonisations).

Expérimentalement, il est possible de mettre en évidence les potentialités sexuelles que nous appellerons virtuelles. En effet, l'ablation élective du proventricule instaure un état de sexualisation permanente. Dans ces conditions, les stolonisations se succèdent rapidement.

Cette opération pratiquée chez des individus de *S. amica*, *S. vittata* et *Trypanosyllis zebra* Grube, maintenus à la température constante de 20° C, a permis de constater des différences de potentialités sexuelles virtuelles entre ces trois espèces.

Chez *S. amica*, le rapport du nombre total de segments primitifs, sexués, au nombre initial de segments s'élève, en moyenne, à 0,73 après trois stolonisations; les stolons de deuxième et troisième ordres ne comportent jamais plus de deux à trois segments régénérés.

Chez *S. vittata* et *T. zebra*, espèces chez lesquelles la régénération de la souche est concomitante de la stolonisation, chaque stolon comporte toujours un nombre élevé de segments régénérés. Si l'on envisage le rapport du nombre total de segments primitifs ayant sexualisé au nombre initial de métamères, on constate qu'il est, en moyenne, de 0,44 chez *S. vittata* et de 0,015 seulement chez *T. zebra*, après trois stolonisations expérimentales. Les valeurs obtenues sont donc beaucoup plus faibles que celles trouvées chez *S. amica*.

D'autre part, chez *T. zebra*, si les segments régénérés sont réséqués sur

un individu en état de sexualisation permanente, on constate qu'une nouvelle stolonisation n'apparaît qu'après régénération caudale. Dans le cas d'ablations répétées du régénérat, la sexualisation ne s'effectue que dans cinq segments primitifs, au maximum. La même opération effectuée chez *S. amica* n'entrave pas la stolonisation qui s'opère dans une quarantaine de segments.

Ces expériences révèlent donc que les potentialités sexuelles virtuelles sont différentes selon les espèces de *Syllinæ* et qu'elles semblent corrélatives du mode de stolonisation. Chez les espèces à stolonisation architomique (régénération de la souche après détachement du stolon, cas de *S. amica*), la majorité des segments primitifs peut sexualiser. Chez les espèces où le bourgeonnement pygidial de la souche s'effectue pendant la stolonisation, les potentialités sexuelles virtuelles des métamères âgés sont très limitées.

Ces constatations posent le problème de l'origine des cellules germinales dans les segments régénérés et, d'une façon plus générale, celui des rapports existant entre régénération et sexualisation chez les Syllidiens.

PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Méthode photoélectrique de mesure et d'enregistrement continu de la tension superficielle et de ses variations.* Note (*) de M. **André Verain**, présentée par M. Robert Courrier.

La réflexion totale sur l'une des faces d'un espace plan parallèle dans lequel se produit l'ascension capillaire d'un liquide dépend du niveau de celui-ci. On enregistre ses variations à l'aide d'une photopile et d'un galvanomètre enregistreur.

La loi de Jurin établit une relation de proportionnalité linéaire entre la tension superficielle d'un liquide et son ascension dans un tube capillaire. Elle est également applicable au cas où le liquide s'élève dans un espace étroit limité par deux plans parallèles. Il est facile d'obtenir la réflexion totale d'un faisceau lumineux sur la lame d'air limitée par ces deux plans, au-dessus du niveau d'équilibre; la quantité de lumière réfléchie varie alors en raison inverse de l'altitude de ce niveau, donc de la tension superficielle du liquide. On peut dès lors mesurer celle-ci et enregistrer ses variations par un procédé photoélectrique.

Dispositif expérimental. — L'espace où se produit l'ascension est limité :

a. par la face hypoténuse d'un prisme rectangle P à réflexion totale, d'arêtes verticales;

b. par une lame P' à faces parallèles en verre dépoli (*fig.* 1).

L'ensemble soigneusement nettoyé (les surfaces doivent être parfaitement mouillables) est suspendu au-dessus du cristallisoir K contenant

le liquide à étudier dont on amène la surface libre au contact de la base du prisme. Le liquide s'élève jusqu'à un certain niveau N.

Un système optique forme sur la face hypoténuse du prisme l'image linéaire et verticale d'une source S. Il n'y a réflexion totale qu'au-dessus de N. Une photopile F reçoit la lumière réfléchie et produit un courant qui, convenablement amplifié par un amplificateur magnétique, actionne un galvanomètre enregistreur à plume.

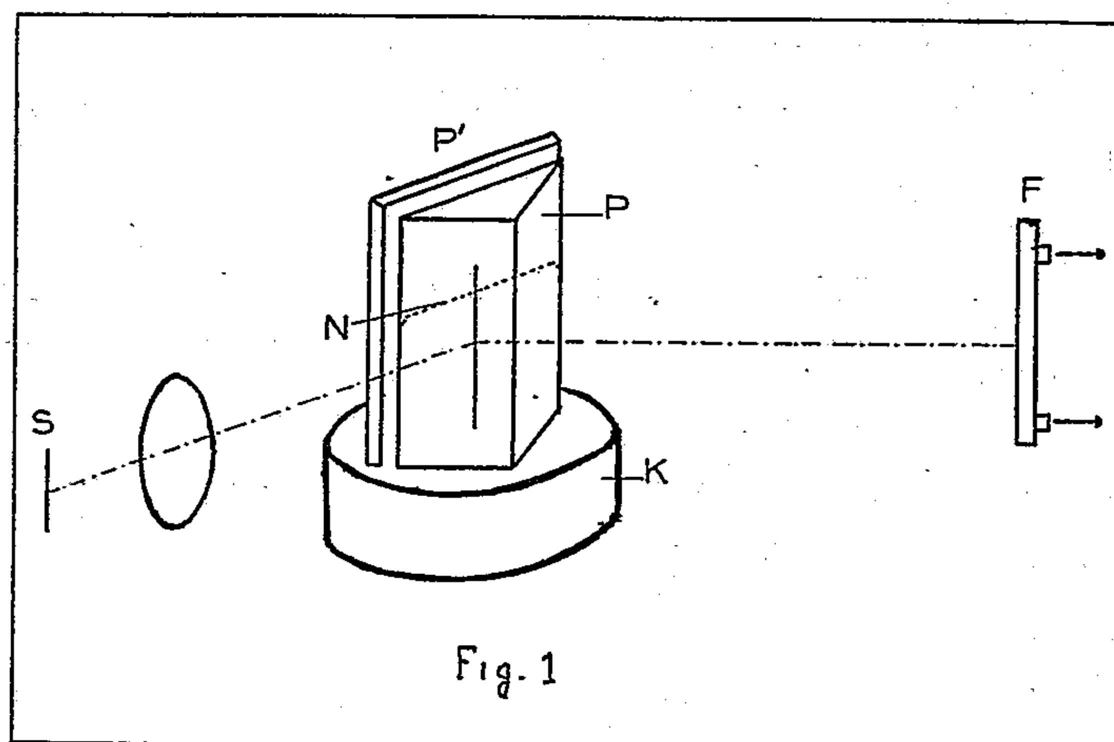


Fig. 1

On étalonne l'appareil à l'aide d'eau très pure et l'on règle le gain de l'amplificateur de manière à avoir un rapport simple entre la T. S. de l'eau (73 dynes/cm) et la déviation du galvanomètre.

Ce dispositif a l'avantage d'obéir rapidement aux variations de tension superficielle du liquide. Quand on introduit par exemple dans le cristallisoir une trace d'un corps tensioactif, il s'étend presque instantanément jusqu'au sommet de la lame liquide et modifie ses conditions d'équilibre; le niveau baisse d'abord brusquement puis remonte lentement et l'on peut lire sur l'enregistrement cette évolution et mesurer la valeur constante à laquelle s'établit finalement la T. S. (tension superficielle statique). Ce mode d'établissement diphasique signalé par Lecomte du Noüy est beaucoup plus facile à mettre en évidence par ce procédé que par des mesures successives de la force nécessaire à l'arrachement d'un anneau, qui troublent chaque fois l'équilibre superficiel. On montre également sans peine que la phase ascensionnelle succédant à la chute primitive est d'autant plus importante et rapide que la quantité de produit mis en œuvre est plus faible.

En introduisant par gouttes espacées, dans le liquide du cristallisoir, une solution d'un corps tensioactif, on obtient un diagramme dont les gradins successifs, d'importance décroissante, montrent que la T. S. tend vers une valeur limite.

Il est enfin possible d'arranger le dispositif de manière à maintenir un niveau constant dans le cristallisoir tandis qu'y circule le liquide dont on veut suivre en fonction du temps les variations de T. S.

(*) Séance du 31 mars 1958.

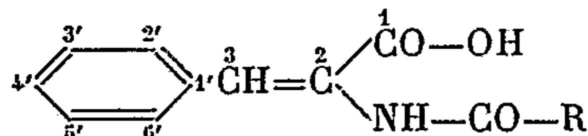
PHARMACODYNAMIE. — *Nouveaux dérivés de l'acide cinnamique agissant sur la sécrétion biliaire.* Note (*) de MM. **Robert Granger, Jean Giroux, Jean Lanet, Maurice Boucard** et **André Puech**, présentée par M. Marcel Delépine.

Contrairement à l'acide cinnamique, les acides N-acyl amino-2 cinnamiques, dans lesquels le radical acyle est α ramifié, présentent un effet cholérétique, dont l'intensité a été appréciée chez le Cobaye.

Parmi les substances douées de propriétés cholérétiques, il est bien connu que certaines dérivent de l'acide cinnamique, bien que cet acide soit inactif (1). L'activité de ces substances serait due à la présence, sur le noyau benzénique, de groupements —OH ou OCH_3. Il en est ainsi, par exemple, de l'acide dihydroxy-3'.4' cinnamique, (acide caféique) (2), de l'acide hydroxy-4' méthoxy-3' cinnamique (acide férulique) (3), de la curcumine (4) et de la divanillydène-cyclohexanone (5), dans lesquelles on retrouve deux enchaînements féruliques.

L'objet de cette Note est de montrer que l'adjonction d'une chaîne N-acyl aminée en α du carboxyle peut avoir les mêmes conséquences.

Les acides étudiés, que nous considérons ici comme des dérivés de l'acide cinnamique, répondent à la formule



dans laquelle R est un radical secondaire : $(C_2H_5)_2CH—$ ou $(C_2H_5)(C_6H_5)CH—$ ou un radical cyclohexyle.

L'étude porte également sur certains de leurs dérivés phénoliques ou éthers phénoliques, ainsi que sur les acides N-acylaminés de structure voisine renfermant le noyau naphtalénique ou cyclohexénique.

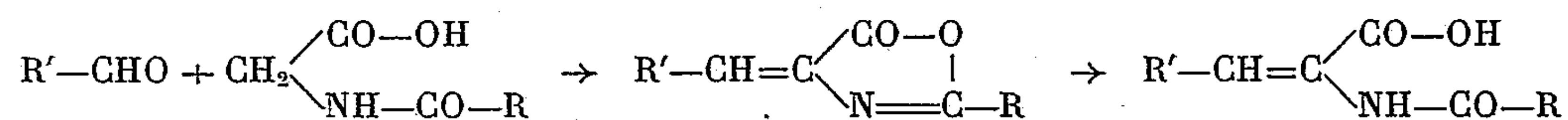
1. Ces acides, tous nouveaux, sont préparés en deux temps.

a. On forme tout d'abord le dérivé N-acylé de l'acide aminoacétique par action du chlorure d'acide R—CO—Cl. Lorsque la réaction est difficile, on utilise l'aminoacétate d'éthyle; l'acylaminoacétate d'éthyle ainsi obtenu est alors hydrolysé par reflux avec une solution de bicarbonate de sodium.



$$R—CO—Cl + NH_2—CH_2—CO_2H \rightarrow R—CO—NH—CH_2—CO_2H$$

b. On effectue ensuite la condensation de l'acide acylaminoacétique avec l'aldéhyde R'—CHO, par chauffage à 100°, pendant plusieurs heures, avec un mélange d'acétate de sodium fondu et d'acide acétique. L'azlactone formée est séparée, puis hydrolysée par la soude à 40 %. L'acide est purifié par cristallisation dans un solvant convenable.



2. L'activité des acides a été appréciée chez le Cobaye par l'accroissement du flux biliaire, consécutif à l'administration intraveineuse d'une dose égale à 100 mg par kilogramme d'animal, l'acide étant en solution aqueuse neutralisée par la soude. La vésicule biliaire de l'animal est isolée par ligature et la bile est recueillie par cathétérisme du canal cholédoque.

L'accroissement de débit est évalué par le rapport du volume A de bile excrété pendant les 15 mn suivant l'injection, au volume B éliminé pendant les 15 mn précédant celle-ci.

	F(°C).	$\frac{A}{B}$.
Acide cinnamique	–	1,0
» N-(α-éthylbutyryl) amino-2 cinnamique	213	1,6
» » » méthoxy-2'	205	2,1
» » » méthoxy-3'	195-196	1,6
» » » méthoxy-4'	220-222	1,5
» » » hydroxy-4' méthoxy-3'	199	1,5
» » » diméthoxy-3'.4'	206-207	1,9
» » » méthylènedioxy-3'.4'	235-236	1,9
» N-(α-phénylbutyryl) amino-2 cinnamique	183	1,4
» » » diméthoxy-3'.4'	213	1,8
» N-cyclohexanecarbonyl amino-2 cinnamique	204	1,6
» N-(α-éthylbutyryl) amino-2 tétrahydro-1'.2'.5'.6' cinnamique	190	1,8
» N-(α-éthylbutyryl) amino-2 α-naphtalène-3 acrylique	226	1,8

Tous les acides acylaminocinnamiques étudiés, même privés de groupements phénolique ou éther phénolique, augmentent la cholérèse.

L'acide N-(α-éthylbutyryl) amino-2 α-naphtalène-3 acrylique est plus actif que l'acide benzénique correspondant, conformément à ce que M. J. Gunter et coll. avaient observé dans d'autres séries ([3]).

L'acide N-(α-éthylbutyryl) amino-2 tétrahydro-1'.2'.5'.6' cinnamique, dans lequel le cyclohexène remplace le benzène, est également actif.

3. Dans les acides N-acylaminocinnamiques, la chaîne N-acylaminoacétique représente la partie pharmacodynamiquement active, le reste de la molécule n'intervenant que pour renforcer l'action.

En effet, les acides N-acylaminoacétiques, qui sont des intermédiaires dans

la synthèse des acides N-acylaminocinnamiques, possèdent eux-mêmes un pouvoir cholérétique qu'on retrouve parfois dans leurs dérivés.

Acide.	F(°C).	$\frac{A}{B}$.
N-acétylaminoacétique	206 (6)	0,9
N-(α-éthylbutyryl) aminoacétique	127	1,5
» ester éthylique	81	1,9
» amide	144	1,0
N-cyclohexanecarbonyl aminoacétique	152 (8)	1,3
N-(α-phénybutyryl) aminoacétique	104-105	1,8
» amide	118-119	1,3
N-(α.α-diphénylacétyl) aminoacétique	157 (9)	1,7
N-benzoylaminoacétique	187,5 (7)	1,0
N-(*o*-éthoxybenzoyl) aminoacétique	176	1,3

Toutefois, cette propriété n'est pas absolument générale dans cette classe de composés, puisque, tout au moins chez le Cobaye, les acides N-acétylamino-acétique et N-benzoylaminoacétique sont sans effet.

Il semble donc que la présence d'une ramification de chaîne (acyclique ou cyclanique) sur l'atome de carbone voisin du carbonyle amidique soit favorable à l'apparition de l'effet cholérétique.

(*) Séance du 31 mars 1958.

(1) E. Chabrol, R. Charonnat, M. Maximin, J. Porin et M. E. Piettre, *C. R. Soc. Biol.*, 102, 1929, p. 751.

(2) E. Chabrol, R. Charonnat, M. Maximin et A. Bocquentin, *C. R. Soc. Biol.*, 103, 1930, p. 3.

(3) M. J. Gunter, K. S. Kim, D. F. Magee, H. Ralston et A. C. Ivy, *J. pharm. explt. Therap.*, 99, 1950, p. 465.

(4) H. Robbers, *Arch. exper. Path. Pharmakol.*, 181, 1936, p. 328.

(5) E. Vincke et H. E. Never, *Arch. exper. Path. Pharmakol.*, 190, 1938, p. 733.

(6) T. Curtius, *Ber. d. chem. Ges.*, 17, 1884, p. 1667.

(7) M. Conrad, *Prakt. Chem.* [2], 15, p. 245.

(8) M. Godchot, *Bull. Soc. Chim.*, 9, 1911, p. 262.

(9) S. R. Miriam, J. T. Wolf et C. P. Sherwin, *J. Biol. Chem.*, 71, 1927, p. 249.

(Laboratoires de Chimie Organique et de Pharmacodynamie, Faculté de Pharmacie, Montpellier.)

PHARMACODYNAMIE CELLULAIRE. — *Action des narcotiques indifférents et des pressions hydrostatiques élevées sur l'équilibre cytoplasme-vacuome et sur le chondriome chez* Ascoidea rubescens *Brefeld*. Note (*) de M. **Michel Guyot**, Mlle **Hélène Poussel** et M. **Pierre Gavaudan**, présentée par M. Clément Bressou.

Narcotiques indifférents et hautes pressions provoquent chez *Ascoidea rubescens* des phénomènes de contraction vacuolaire et de granulisation mitochondriale apparentés à la narcose.

Nos précédentes recherches [1] sur l'action exercée par les pressions hydrostatiques élevées sur diverses fonctions physiologiques nous ont conduits à étudier les modifications structurales au niveau des constituants cellulaires.

Les auteurs déjà nombreux [2] qui ont examiné les réactions cellulaires à la pression se sont surtout occupés de la viscosité du cytoplasme, de ses mouvements et de la division en laissant de côté les constituants cellulaires à l'exception du fuseau de caryocinèse et des plastes. Citons les recherches de Fontaine sur *Elodea*, d'Ebbecke sur la paramécie, les hématies et les algues, de Harvey sur la nitelle, de Marsland et Brown sur l'amibe, de Marsland sur l'œuf d'échinoderme, de Pease et Kitching sur les cellules ciliées de la branchie de la moule, de Pease sur les mélanophores de *Fundulus*, sur le plasmode de myxomycète et sur les cellules mères du pollen de *Tradescantia*, de Poussel [3] enfin, sur les cellules du méristème radiculaire de blé.

Il nous a paru intéressant d'étendre les recherches sur l'action de la pression à d'autres constituants du cytoplasme, tels que le vacuome et le chondriome, en comparaison avec l'action produite par les narcotiques indifférents.

Nous avons choisi comme matériel les hyphes de l'*Ascoidea rubescens* Brefeld, champignon hémiascomycète facilement cultivable dont les cellules plurinucléées offrent de grandes commodités pour l'observation vitale et l'expérimentation.

L'un de nous [Gavaudan [4], seul, ou avec Varitchak [5]] a décrit le cytoplasme et le vacuome, montrant que le premier apparaît vivement lumineux à l'ultramicroscope et que le second se montre sous l'aspect d'un siphon plus ou moins continu ou divisé par des trabécules cytoplasmiques en agitation constante; l'équilibre cytoplasme-vacuome est modifié rapidement, en l'espace de quelques secondes, par les agents les plus divers, parmi lesquels les anesthésiques locaux, divers alcaloïdes, les colorants vitaux, les rayons ultraviolets [Gavaudan [4], Regnier, Gavaudan et Quevauviller [6], Tschakhotine et Gavaudan [7]].

Sous l'influence de ces divers agents les vacuoles se contractent en prenant une forme sphéroïdale, et les trabécules cytoplasmiques qui se rompent, tendent à s'incorporer à la masse fondamentale cellulaire ou à se résoudre en globules intravacuolaires; ces modifications morphologiques très nettes traduisent la perturbation de l'équilibre normal de l'interface cytoplasme-vacuome; ces phénomènes sont complètement réversibles. On peut penser que le vacuome en siphon plus ou moins continu correspond à un état *actif* de la cellule et que le vacuome contracté en éléments globuleux correspond à un état *inactif* qui serait analogue à une narcose; il peut sembler étonnant de trouver le rouge neutre parmi les agents exerçant cette action, mais ce

composé azinique est liposoluble et a été mis en évidence dans le cytoplasme sous sa forme base des *Elodea* par examen en lumière de Wood [Strugger ([8])]. La comparaison de la contraction vacuolaire à un état *inactif* ou analogue à une narcose est légitimée par deux faits : 1° elle ressemble à la contraction vacuolaire des cellules des tentacules de *Drosera* au repos (Strugger, *loc. cit.*, p. 76); 2° nous avons observé le même phénomène sous l'action des narcotiques indifférents tels le chloroforme, le benzène, le nitrobenzène, l'alcool éthylique et l'acétone à des activités thermodynamiques comprises entre 0,14 pour l'alcool et 0,20 pour le chloroforme et le benzène; la contraction vacuolaire est toujours réversible si les activités thermodynamiques ne sont pas trop élevées. L'acétone, à l'activité 0,18 pendant 30 mn permet encore une bonne réversibilité et il en est de même pour l'alcool éthylique à 0,21. Les mitochondries, remarquablement volumineuses de l'*Ascoidea* sont transformées en chapelets de granules ou en granules isolés par le benzène et le chloroforme et sont aussi en partie vésiculisées par l'alcool éthylique ou l'acétone, conformément à des faits déjà connus sur d'autres matériaux [Rollen ([9]) et Meites ([10])].

D'autre part, nous avons effectué des expériences de compression du même matériel entre 800 et 1450 atm. Un écheveau d'hyphes prélevé dans une culture aseptique de 10 jours était placé sur une lame de verre dans une goutte du milieu de culture ou d'eau de ville, puis recouvert d'une grande lamelle 24 × 50 immobilisée par scellement sur ses deux petits côtés par deux fragments d'emplâtre adhésif; la préparation était alors examinée en ultramicroscopie à un faible grossissement (éclairage de grande intensité rasant la préparation). Après vérification du bon état des hyphes (luminosité normale du cytoplasme, absence de vacuoles sphériques, état de polarisation des articles) la préparation était immergée dans un tube laboratoire muni d'un sas, empli d'eau ou de milieu de culture, puis lui-même enfermé dans la bombe à haute pression. Cette technique permet de comprimer en place des hyphes déjà observés dans leur état normal sans leur faire subir aucune manipulation supplémentaire pouvant les altérer.

Les résultats ont été les suivants : une compression de 5 mn à 800 atm ne provoquait qu'une légère contraction vacuolaire non généralisée à tous les hyphes et la réversibilité était très rapide. Les variations de pH entre 5 et 8 sont sans action sur le phénomène. Une compression de 3 mn à 1200 atm a montré une majorité de filaments à vacuoles contractées, mais la réversibilité a été très rapide (6 mn après décompression). Après 10 mn à 1200-1300 atm la vacuolisation était générale et la réversibilité nette après 20 mn. A partir de cette pression les mitochondries commencent à se granuliser et les figures ressemblent en tous points à celles observées après l'action du benzène ou du chloroforme. Une pression de 1450 atm pendant

1 h a donné des images de granulisation totale du chondriome, mais nous n'avons jamais observé de vésiculisation.

Ainsi, l'*Ascoidea rubescens* montre une très grande résistance à l'action des hautes pressions hydrostatiques; seule une compression sévère à 1450 atm pendant 1 h a entraîné une contraction vacuolaire permanente, lésant plus ou moins les cellules et provoquant une mortalité qui s'accroît avec le temps, mais 48 h après on observe encore des cellules vivantes comme en témoigne la coloration par le rouge neutre.

Cette résistance aux pressions élevées doit être rapprochée de celle aux narcotiques indifférents qui se situe entre le seuil d'inhibition fermentaire et le seuil de cytolyse chez *Saccharomyces* [Lindenberg (11)]. D'autre part, certaines souches de *Saccharomyces ellipsoideus* et de *Torula* [Cruess (12)] résistent à des concentrations d'alcool éthylique de 18 % (activité de 0,25). L'action de la pression est donc parallèle à celle des narcotiques indifférents puisqu'on observe la granulisation des mitochondries et la contraction vacuolaire réversible dans un certain domaine. La pression critique provoquant le passage de la cellule à un état inactif analogue à une narcose chez *Ascoidea* paraît correspondre physico-chimiquement à l'activité thermodynamique seuil des narcotiques indifférents.

(*) Séance du 9 avril 1958.

(1) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 366 et 732.

(2) F. H. Johnson, H. Eyring et M. J. Polissar, *The kinetic basis of molecular biology*, New-York, Londres, 1954, p. 1-874; pour alléger la bibliographie suivante qui est considérable nous renvoyons à cet Ouvrage où elle est donnée *in extenso*.

(3) H. Poussel, *Recherches sur quelques problèmes de pharmacodynamie comparée* (*Thèse Doctorat ès sciences*, Poitiers, 1950).

(4) *Comptes rendus*, 195, 1932, p. 1039 et 196, 1933, p. 563.

(5) *Bull. Soc. Bot. Fr.*, 79, 1932, p. 87-61 et 177-182.

(6) *C. R. Soc. Biol.*, 130, 1939, p. 1540 et 131, 1939, p. 65.

(7) *C. R. Soc. Biol.*, 121, 1936, p. 952 et 1323.

(8) S. Strugger, *Praktikum der Zell und Gewebephysiologie der Pflanzen*, Springer, Berlin, 1949, p. 1-225.

(9) A. Rollen, *Action du chlorure d'éthyle, etc. sur la structure de la cellule végétale*, *Thèse*, Université Pharmacie, Paris, n° 16, 1936, p. 1-130.

(10) M. Meites, *Action de l'eau et du benzène sur la structure de la cellule végétale* *Acad. Sc.* et *Lett. Montpellier*, 3e série, 4, 1944, p. 1-190.

(11) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1568.

(12) *Adv. in enzymol.*, 3, 1943, p. 349.

(*Laboratoire de Pharmacodynamie cellulaire,*
Faculté des Scieuces de Poitiers.)

IMMUNOLOGIE. — *Caractères de l'immunité anti-aphteuse locale révélés par le titrage du virus aphteux sur bœuf vacciné.* Note (*) de MM. **Félix Lucam, Charles Flachat, Maurice Fedida, Jean Fontaine** et **Guy Dannacher**, transmise par M. Gaston Ramon.

L'immunité anti-aphteuse est à la fois locale et générale.

Ce double aspect peut être mis en évidence par l'inoculation intralinguale de virus au bœuf vacciné : l'immunité locale est la résistance, le plus souvent faible, à la formation de lésions primaires aux points d'inoculation; l'immunité générale est la résistance le plus souvent forte, à la formation de lésions secondaires buccales et podales.

Chez le bœuf non immunisé, la vitesse d'apparition, l'aspect et le nombre des lésions primaires, sont fonction de la quantité de virus inoculé, et c'est sur cette base que W. M. Henderson [1] a établi la méthode aujourd'hui classique de titrage du virus aphteux par détermination de la dose limite infectieuse à 50 %, notée par abréviation DL_{50}.

Or, l'observation montre que l'immunité locale se caractérise en première approximation, au regard des lésions primaires, par trois traits : ralentissement de leur vitesse d'apparition; diminution de leur étendue et de leur nombre.

Il est donc permis de penser qu'entre un titrage de virus sur bœuf vacciné et un titrage sur bœuf témoin, il doit y avoir des différences qualitatives dans l'aspect des lésions et quantitatives dans la vitesse des titrages et les valeurs des titres calculés.

Pour vérifier cette hypothèse, des bœufs sont vaccinés, par voie sous-cutanée, en même temps, avec un même vaccin monovalent, et à la même dose de 15 ml, cette dose contenant 30 cg d'antigène. Trois semaines plus tard on effectue un titrage de virus sur ces animaux, en même temps que sur des témoins, avec les mêmes séries de dilutions virulentes en suivant strictement la méthode Henderson. Pour chaque expérience on utilise quatre bœufs vaccinés et quatre bœufs témoins.

Les résultats sont de trois ordres.

En premier lieu, *le titrage est plus lent chez les vaccinés que chez les témoins.*

Chez les témoins, le moment optimum, pour la lecture du titrage, se situe entre la 24ᵉ et la 30ᵉ heure qui suivent les inoculations, quel que soit le type de virus.

Chez les vaccinés, ce moment optimum varie suivant le type de virus. Il se situe entre la 36ᵉ et la 40ᵉ heure avec les virus O et C; entre la 40ᵉ et la 46ᵉ heure avec le virus A.

En second lieu, *les lésions primaires des vaccinés diffèrent morphologiquement de celles des témoins.*

Chez le Bœuf témoin, les lésions sont des vésicules et des traînées hémorragiques. Les traînées hémorragiques ne sont que des lésions traumatiques banales. Seules les vésicules sont des lésions spécifiques et entrent dans le calcul du titre de virulence. Elles forment des cavités remplies de liquide séreux, creusées en plein corps muqueux de Malpighi et elles sont dues essentiellement à un œdème intercellulaire qui disloque les assises du corps muqueux.

Chez le Bœuf vacciné se forment, en plus des lésions précédentes, des exulcérations qui lui sont bien particulières. Ce sont des taches, de 1,5 cm au maximum, tantôt jaunâtres avec quelques papilles hérissées mêlées à un enduit pultacé, tantôt à centre lisse et rosé où toute trace de papille a disparu. Elles apparaissent d'emblée sans être précédées d'une phase lésionnelle de type vésiculeux. Il s'agit de lésions très superficielles, n'intéressant que la couche cornée et une partie seulement du corps muqueux de Malpighi. Elles sont dues à l'élimination d'une petite masse kératinisée, nécrotique, qui correspond vraisemblablement à l'enduit pultacé signalé précédemment. Il n'y a pas d'œdème intercellulaire.

Les exulcérations sont bien dues à l'action du virus aphteux. Elles ne sont pas, en effet, la suite des lésions hémorragiques traumatiques, puisque ces dernières sont aussi souvent notées chez les vaccinés que chez les témoins, alors que les exulcérations n'apparaissent que chez les vaccinés. En outre, leur fréquence est en raison inverse de la dilution du virus. Tout comme les vésicules, elles doivent donc entrer dans le calcul du titre de virulence.

Par rapport à la vésicule qui est une lésion maximum, l'exulcération est une lésion avortée qui marque bien la résistance des tissus, conférée par l'immunité locale.

En troisième lieu, *les titres calculés chez les vaccinés sont en général inférieurs à ceux calculés chez les témoins.*

Pour sept vaccins expérimentés, dont cinq monovalents A, un monovalent O et un monovalent C, les valeurs des titres calculés sur vaccinés et sur témoins sont rassemblés dans le tableau I. (Les calculs sont faits pour 1 g de tissu virulent.)

		Titres de virulence calculés sur	
Vaccins.	Virus.	témoins.	vaccinés.
179 A	A	$10^{-6,62}$	$10^{-3,14}$
131 A	A	$10^{-7,39}$	$10^{-5,39}$
687 A	A	$10^{-7,39}$	$10^{-5,83}$
88 A	A	$10^{-6,32}$	$10^{-5,78}$
149 A	A	$10^{-7,39}$	$10^{-4,16}$
152 C	C	$10^{-6,48}$	$10^{-5,96}$
144 O	O	$10^{-7,50}$	$10^{-6,60}$

Conclusion. — L'immunité anti-aphteuse locale peut être caractérisée par trois traits que révèle le titrage comparé du virus aphteux sur bœufs vaccinés et bœufs témoins.

Par rapport au bœuf témoin, le titrage sur bœuf vacciné est plus lent; les lésions en sont plus discrètes et histologiquement différentes; sa valeur calculée est en général beaucoup plus faible.

(*) Séance du 9 avril 1958.

(1) W. M. HENDERSON, *Agricultural Research Council Report*, Series n° 8, Research Institute, Pirbright, Surrey, England, 1949 (*Thèse* Université Edimbourg, 1945).

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Culture* in vitro *sur des cellules de la souche Hé La* et *identification au microscope électronique du virus du* Molluscum contagiosum. Note (*) de MM. **Robert Dourmashkin** et **Henri Lucien Febvre** (1), présentée par M. Robert Courrier.

Il n'a pas été possible jusqu'ici d'étudier expérimentalement le virus du *Molluscum contagiosum*, parce que cette affection n'a pu être transmise à aucun animal. Pour cette raison il était essentiel de chercher à réaliser ces transmissions à des cellules humaines cultivées *in vitro*. Des cellules de la souche Hé La ont été utilisées pour ces expériences. Le virus dans ces conditions s'est multiplié dans les cultures.

Le virus a été préparé en broyant la tumeur cutanée du *Molluscum contagiosum* dans 1 ml de sérum physiologique, grâce à un broyeur de Ten Broeck. L'infection des cellules de la souche Hé La a été faite, soit en mettant la suspension virulente en contact pendant 1 h à 37°, avec des tapis cellulaires préparés 24 h à l'avance sur des lamelles de 10 × 32 mm, soit en mélangeant le liquide virulent avec une suspension de cellules Hé La préparée par trypsination. Après 1 h à 37° le liquide fut centrifugé et les cellules ensemencées ensuite dans des tubes à fond plat. Des témoins non infectés ont été préparés parallèlement aux cultures infectées. Les prélèvements ont été effectués régulièrement après l'injection, en principe tous les jours, depuis 24 h jusqu'à 3 semaines. Des sub-cultures ont été faites à partir d'une suspension cellulaire d'un tube infecté depuis 9 jours.

A intervalles réguliers, des lamelles furent fixées aux vapeurs d'acide osmique pendant 10 mn. Les cellules furent décollées ensuite à l'aide d'une lame de rasoir et immergées dans une solution d'acide osmique à 2 % pendant 1 h, puis enrobées dans du méthacrylate après passage rapide dans la série des alcools montants.

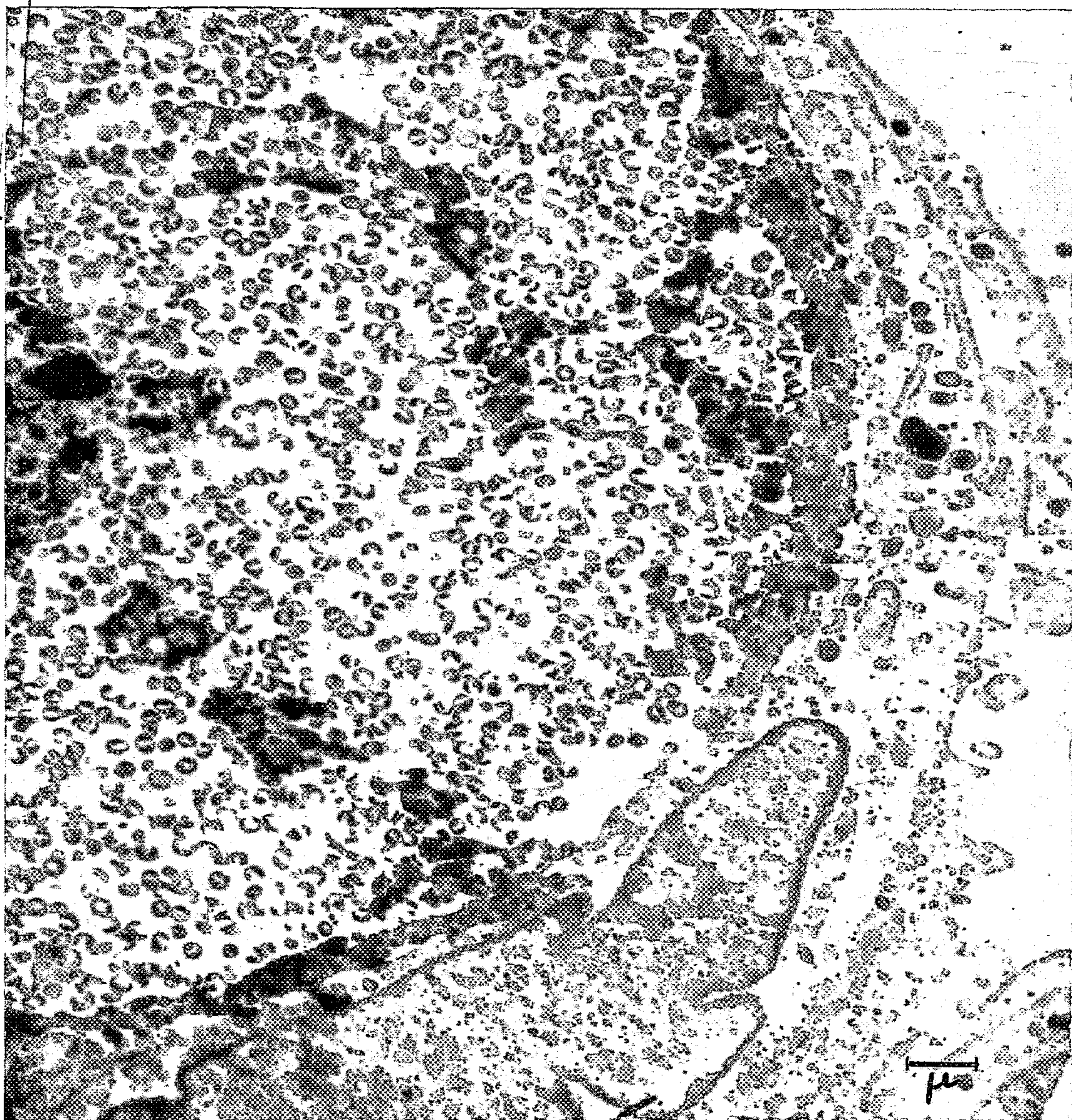


Fig. 1.

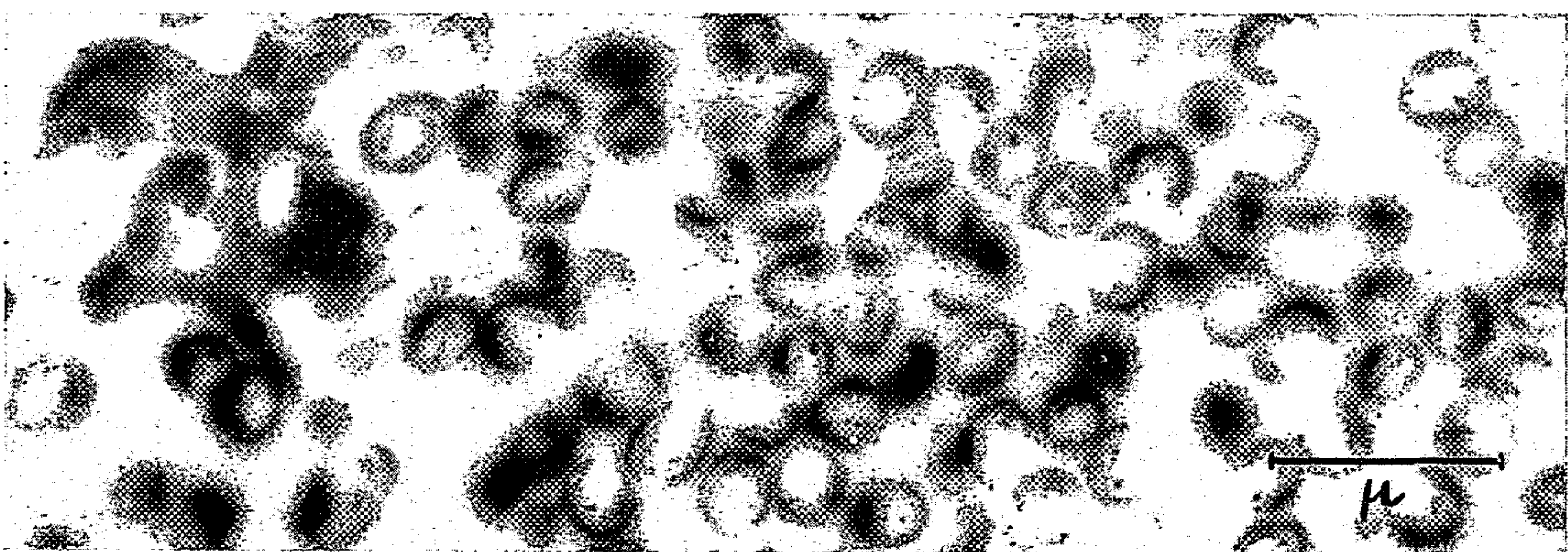


Fig. 2.

Fig 1. — Une cellule Hé La contenant un corps d'inclusion formé de particules virus. 2e passage. 6e jour. (G × 9 000.)

Fig. 2. — Même cellule que dans la figure précédente. Particules à centre clair. (G × 21 000.)

Fig. 3.

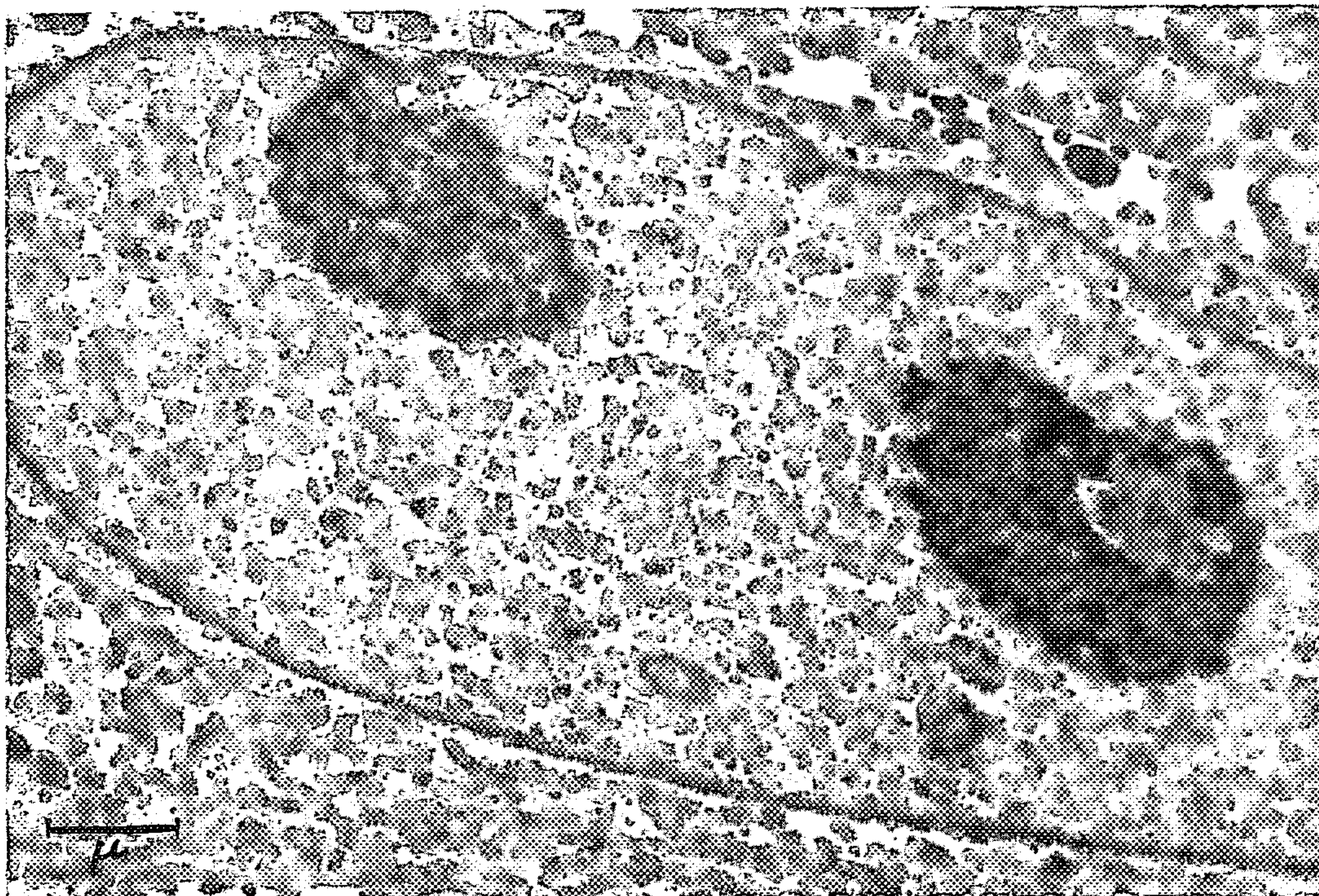


Fig. 4.

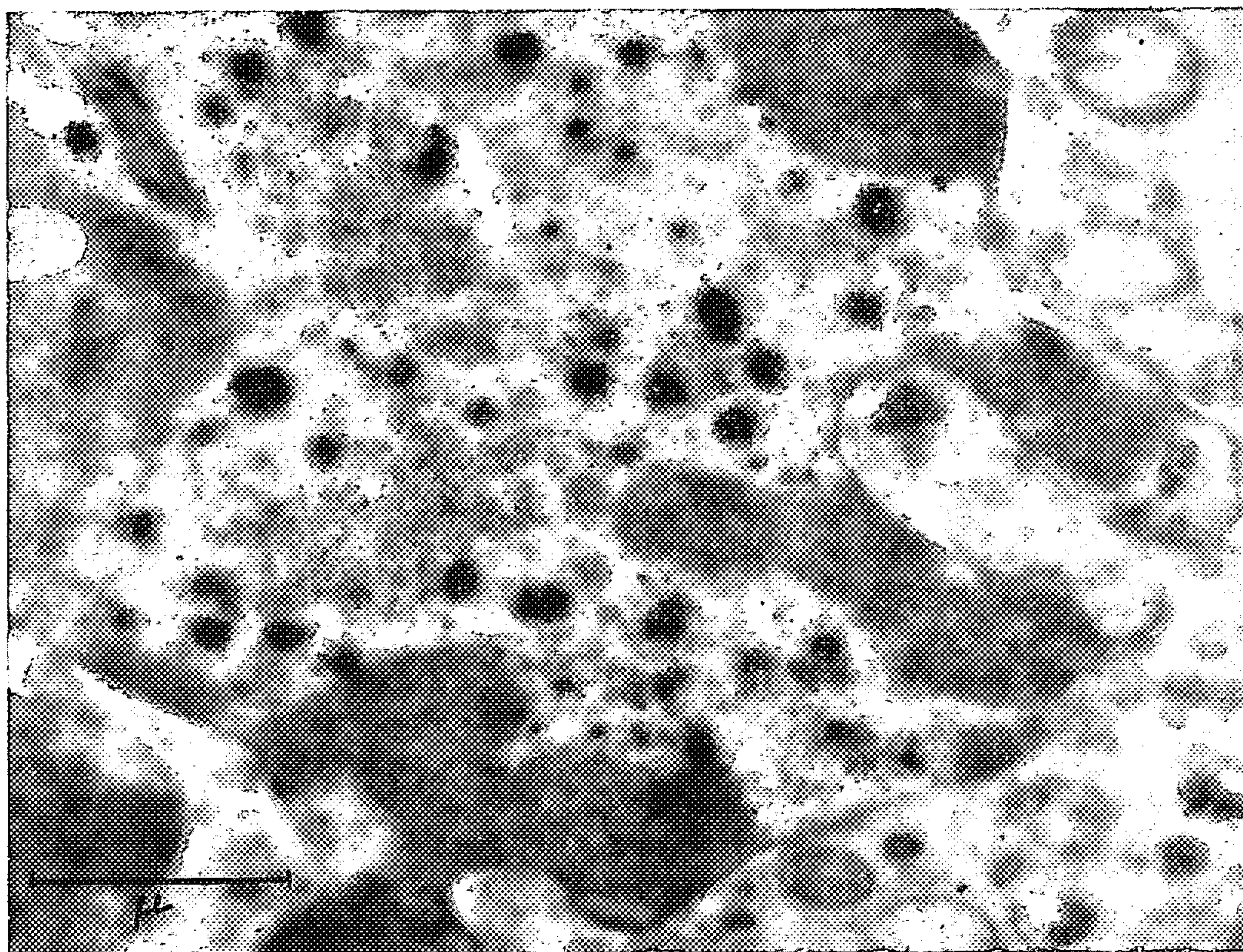


Fig. 3. — Noyau d'une cellule Hé La témoin. (G × 13 500.)
Fig. 4. — Noyau d'une cellule Hé La infectée et provenant de la même culture que celle illustrée par la figure 1. (G × 28 500.)

Des cultures de cellules Hé La témoins, c'est-à-dire non infectées, furent parallèlement fixées et enrobées de manière identique. Les coupes fines furent examinées aux microscopes électroniques RCA EMU 2 A et RCA EMU 2 E.

Résultats. — Dans les cellules Hé La examinées qui correspondaient aux premier et deuxième passages de l'infection, on constate la présence de corps d'inclusion cytoplasmiques qui contiennent des particules virus (*fig.* 1) presque identiques à celles des volumineux corps d'inclusion examinés dans les lésions cutanées. De plus, des condensations très osmiophiles et des filaments ont été retrouvés dans le noyau des cellules infectées, fait jamais observé dans les cellules Hé La témoins même lorsqu'elles sont en dégénérescence ou mal fixées. Ces modifications morphologiques ont été retrouvées le plus fréquemment dans des cultures qui avaient été infectées pendant 4 à 6 jours.

Les corps d'inclusion des cellules Hé La infectées sont remplis de nombreuses particules virus tout à fait identiques à celles qu'on trouve dans les corps de molluscum des lésions cutanées. Les particules virus sont ovalaires, elles ont un centre clair, leur paroi qui consiste en une double membrane est d'épaisseur inégale, elles ont des diamètres de 250×300 mμ, conformes aux dimensions des corpuscules virus du *Molluscum contagiosum* décrits par Banfield et ses collaborateurs [2]. Quelquefois, elles sont enrobées dans une substance matricielle. Des formes pleines peuvent s'observer. Souvent, elles sont extracellulaires, comme si elles provenaient d'un corps d'inclusion rompu. Les cellules Hé La infectées continuent à se multiplier ainsi qu'en témoignent des cellules en mitoses retrouvées à proximité des particules virus. Les formes moins mûres n'ont pas encore été identifiées avec certitude jusqu'à présent. Enfin, les lésions intranucléaires sont très particulières et inattendues (*fig.* 4). Elles sont fréquentes et plus ou moins importantes. On ne les retrouve jamais dans les contrôles (*fig.* 3). Elles se présentent sous forme de condensations osmiophiles souvent entourées de granules plus petits et denses, tandis que la chromatine située au pourtour semble dissoute. A côté de ces condensations, on trouve fréquemment des faisceaux de longs et fins filaments. Les filaments sont fusiformes, d'une épaisseur pouvant aller jusqu'à 160 Å, les plus fins ont une épaisseur de 20 à 30 Å, les plus longs faisceaux ont une longueur de 1 μ, environ. Il est possible que tous ces aspects et les condensations en particules représentent une phase végétative de l'infection virusale et ceci expliquerait aussi les modifications des noyaux dans les lésions cutanées du *Molluscum contagiosum.*

(*) Séance du 31 mars 1958.

(1) Avec la collaboration technique de Sylvie Lheureux.

(2) W. G. Banfield, H. Bunting, M. J. Strauss et J. L. Melnick, *Experimental Cell Research*, 3, 1952, p. 373.

(Laboratoires de Microscopie électronique et de Culture de tissus de l'Institut de Recherches sur le Cancer, Villejuif.)

La séance est levée à 15 h 45 m.

R. C.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de mars 1958.

(*suite*).

Ministère du Nord canadien et des ressources nationales. Musée national du Canada. *Belle-Anse*, par Marcel Rioux. Bulletin n° 138, 1957; 1 fasc. 25 cm.

Id. *Folknames of Canadian Birds*, by W. L. McAtee. Bull. n° 149, Biological series n° 51. Ottawa, The Minister of Northern Affairs and National Resources, 1957; 1 fasc. 25 cm.

Energia atomica, par G. E. Villar. Montevideo, Impresora Uruguaya, 1956; 1 vol. 21 cm.

Pakistan Journal of Scientific and Industrial Research. Vol. I, n° 1, 1958. Karachi, Pakistan council of scientific and industrial research; 1 fasc. 27 cm.

Types of graphic representation of the periodic system of chemical elements, by Edwards G. Mazurs. La Grange, Illinois, Published by Author, 1957; 1 fasc. 25 cm.

Betesgångens inverkan på våxtlighet och mark i Svenska naturbeten, av. Eliel Steen. Thèse. Uppsala, 1958; 1 fasc. 21 cm.

An Atlas of nitrous oxide, methane and ozone infrared absorption bands. Part I. *The photometric Records*, by M. Migeotte, L. Neven, J. Swensson. *Ozone bands from* 3.2 *to* 10.2 *microns*, by E. Vigroux, M. Migeotte, L. Neven, J. Swensson. Liège, Institut d'astrophysique de l'Université, 1957; 1 vol. 25 × 56 cm.

Dissertationen der Technischen Hochschule Hannover. 2. Studienjahr 1956. Hannover, 1957; 1 vol. 21 cm.

5 *Años Instituto mexicano de Recursos naturales renovables* A. C. Mexico, D. F., 1957; 1 fasc. 27 cm.

Congrès géologique international. Commission de stratigraphie. *Lexique stratigraphique international*. Vol. VI. *Océanie*, sous la direction de Jacques Avias. Fasc. V. *Australie*, sous la direction de N. H. Fisher et L. C. Noakes. — 5*a Queensland*, par E. M. Smith, W. H. Bryan, O. A. Jones, A. K. Denmead. Travail supervisé, par Dorothy Hill. — 5e. *South-Australia*, par E. N. Teesdale-Smith, sous la direction de T. A. Barnes. Paris, Centre national de la recherche scientifique, 1958; 2 vol. 21 cm.

D'une technique nouvelle en matière de travaux hydrauliques, par Pierre Monnet, in *La technique de l'eau*. Paris, 1957; 1 fasc. 29,5 cm.

Actes des journées d'étude, mesure et connaissance. Paris, *Revue de Métrologie pratique et légale*, 1957; 1 fasc. 27 cm.

Météorologie générale. Tome II. *Stabilité verticale de l'atmosphère. Vent et turbulence atmosphérique. Nuages et précipitations*, par JEAN ROULLEAU et R. TROCHON, in *Monographies de météorologie.* Paris, Gauthier-Villars, 1958; 1 vol. 24 cm.

Direction générale des mines et Services géologiques. Services géologiques du Portugal. Mémoire n° 2. Nouvelle série. *Les Dinosauriens du Portugal*, par ALBERT F. DE LAPPARENT et GEORGES ZBYSZEWSKI. 1857-1957. *Commémoration du 1er Centenaire.* Lisbonne, 1957; 1 fasc. 32 cm.

Traité de statistique théorique et appliquée. Analyse aléatoire. Algèbre aléatoire, par DANIEL DUGUÉ, in *Collection d'ouvrages de mathématiques à l'usage des physiciens*, publiée sous la direction de GEORGES DARMOIS et ANDRÉ LICHNEROWICZ. Paris, Masson, 1958; 1 vol. 24,5 cm.

Des atomes et des hommes, par LOUIS LEPRINCE-RINGUET. Paris, Arthème Fayard, 1958; 1 vol. 19,5 cm.

(*A suivre.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 21 AVRIL 1958.

PRÉSIDENCE DE M. PAUL MONTEL.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** annonce le décès survenu à Cambridge (Massachusetts), le 19 septembre 1957, de M. **Reginald Aldworth Daly**, Correspondant pour la Section de Géologie. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

La notice nécrologique d'usage sera déposée en l'une des prochaines séances par M. **Charles Jacob**.

MAGNÉTISME. — *Sur les effets d'un couplage entre grains ferromagnétiques doués d'hystérésis.* Note (*) de M. **Louis Néel**.

L'auteur examine les propriétés d'un ensemble de couples formés chacun de deux grains ferromagnétiques interagissants et montre que, selon la nature des cycles d'hystérésis décrits, l'aimantation acquise à la deuxième application d'un champ H n'est pas, comme dans les modèles habituels, nécessairement égale à l'aimantation donnée par la première application : elle peut être plus petite ou plus grande.

Il est possible d'expliquer l'hystérésis ferromagnétique à partir d'un modèle formé d'un ensemble de grains indépendants les uns des autres possédant chacun un cycle d'hystérésis rectangulaire et symétrique : chaque grain est ainsi caractérisé par un moment magnétique à saturation a et un champ critique c. L'ensemble est défini par une certaine fonction de répartition M donnant le moment à saturation Mdc des grains dont le champ critique est compris entre c et $c + dc$. Du point de vue physique, les grains élémentaires correspondent par exemple à des grains anisotropes, suffisamment petits pour être monodomaines, dont la direction d'énergie minimale est parallèle à la direction du champ magnétique appliqué.

Un tel modèle, séduisant par sa simplicité, permet en adoptant une

fonction de répartition convenable, de représenter assez bien les phénomènes dans le domaine des aimantations élevées. Par contre, il n'obéit pas aux deux lois de Rayleigh relatives aux propriétés dans les champs faibles vis-à-vis du champ coercitif.

Pour rendre compte de ces deux lois, il faut adopter le modèle constitué d'un ensemble de grains à cycles dyssymétriques et à champs critiques ascendant c_1 et descendant c_2 différents, proposé initialement par P. Weiss et J. de Freudenreich ([1]), repris par F. Preisach ([2]), puis par L. Néel ([3]). Un tel modèle est bien supérieur au précédent pour expliquer les propriétés magnétiques dans tout le domaine des aimantations et des champs : c'est d'ailleurs normal puisqu'on dispose alors d'une fonction de répartition M (c_1, c_2) à deux variables au lieu d'une.

Du point de vue physique, pour justifier l'existence de grains à cycles dyssymétriques, il est nécessaire d'introduire des interactions entre les grains ([4]) : lorsqu'un grain, de champ critique c, subit de la part de son entourage des actions équivalentes à un champ magnétique h, tout se passe comme si le grain considéré possédait un cycle dyssymétrique dont les champs critiques seraient $c—h$ et $—c—h$. Mais il est bien évident que le champ de couplage h doit dépendre de l'état d'aimantation de l'ensemble des grains de sorte que les champs critiques d'un grain donné ne peuvent pas être considérés comme des constantes. L'ensemble des grains à cycles dyssymétriques envisagé plus haut ne correspond donc à aucun modèle physique. C'est seulement dans les cas où l'on se borne à étudier les effets de faibles variations du champ magnétique autour de l'origine et où h peut en première approximation être considéré comme constant, qu'on peut établir une correspondance correcte entre un modèle à grains dyssymétriques et un ensemble de grains réels en interaction.

Comme les propriétés d'un ensemble de grains en interaction paraissent *a priori* extrêmement difficiles à traiter rigoureusement, nous nous proposons dans une première étape d'examiner les propriétés d'un ensemble de *couples*, indépendants les uns des autres, formés chacun de deux grains en interaction. Étant donné les deux grains d'un couple, de moments a et a', la manière la plus simple d'introduire une interaction consiste à supposer que le premier grain exerce sur le second un champ magnétique $+ na$ ou $— na$ et que le second grain exerce sur le premier un champ $+ na'$ ou $— na'$, selon le signe + ou — du moment magnétique du grain agissant considéré.

L'image physique la plus simple d'un tel couplage est celle d'interactions dipolaires magnétiques. Le signe et la valeur du coefficient n de couplage dépend de l'orientation de la ligne joignant les centres des deux grains par rapport à la direction d'énergie minimale supposée la même pour les deux grains. Avec ce modèle on peut s'attendre à ce que les champs coer-

citifs c et c' des deux grains soient de l'ordre de a et de a', ainsi qu'à des valeurs de n qui, en valeur absolue, soient de l'ordre de l'unité pour des grains au contact. En outre, la valeur moyenne de n doit être à peu près nulle.

Nous décrirons dans une Note ultérieure une méthode simple et générale pour tracer les cycles d'hystérésis de ces couples : en voici les résultats. Les cycles sont symétriques par rapport à l'origine et appartiennent à l'un des six types A, A', B, C, C', K représentés sur la figure 1 où les abscisses des points P, Q, R, S, T possèdent les valeurs $OP = c - na'$; $OQ = c' - na$; $OR = -c - na'$; $OS = -c' - na$; $OT = -OS$ pour le type A' et $OT = -OR$ pour le type A. Les ordonnées des points M et N valent $OM = a + a'$ et $ON = a' - a$. Les parties verticales des cycles correspondent à des trajets irréversibles dans le sens des flèches. En réalité, les couples peuvent aussi se présenter sous des états magnétiques instables qui disparaissent après une première aimantation à saturation : nous ne les avons pas représentés ici.

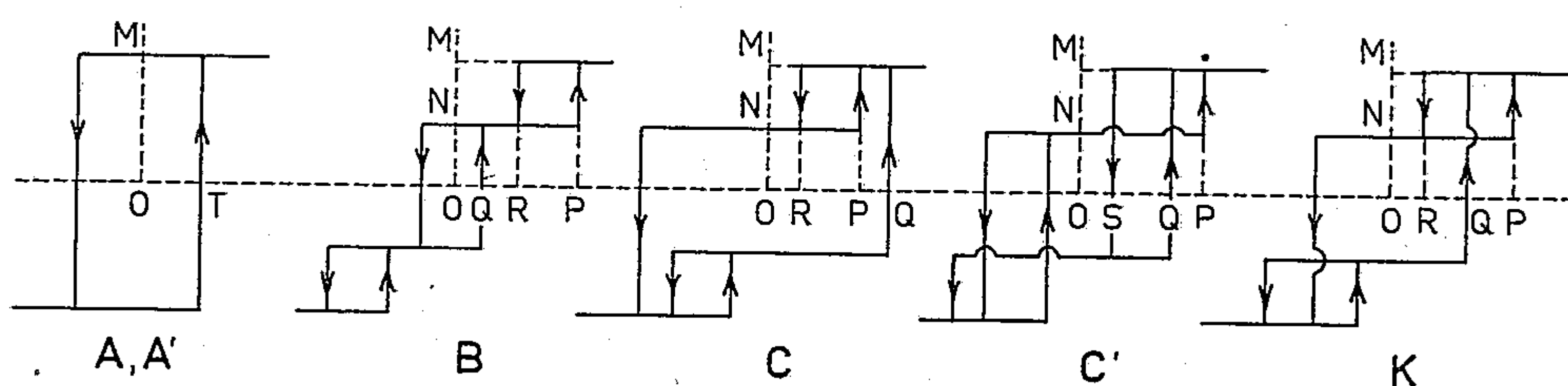


Fig. 1.

Pour des valeurs données de a et de a' et en supposant $a < a'$, les types de cycles dépendent des valeurs de c et de c'. Les types correspondant aux différentes régions du plan (c, c') sont indiqués sur la figure 2 a pour les couplages positifs $(n > 0)$ et sur la figure 2 b pour les couplages négatifs $(n < 0)$. Sur ces deux figures on a $OF = OF' = |n|(a' - a)$; $OG = OG' = |n|(a' + a)$; les droites qui passent par F, F', G, G', sont parallèles à la première bissectrice. A part les cycles A et A' dont la forme est classique, les autres cycles possèdent des formes complexes, symétriques dans l'ensemble, mais contenant des sous-cycles dyssymétriques. Les propriétés d'un ensemble de couples participent ainsi à la fois des propriétés d'un ensemble de grains symétriques et de celles d'un ensemble de grains dyssymétriques.

C'est ainsi que l'aimantation rémanente anhystérétique, obtenue en superposant un champ alternatif décroissant à un champ continu positif très petit, est égale à $a + a'$ pour les cycles A et A', à $a' - a$ pour les cycles B, C, K et à $a - a'$ pour les cycles C'. La susceptibilité anhystéré-

tique initiale d'un ensemble de couples est donc infinie, comme celle d'un ensemble de grains à cycles symétriques du type classique.

Considérons maintenant les propriétés dans les champs faibles d'un ensemble de couples. Prenons par exemple, pour des couplages négatifs ($n < 0$), les cycles du type C′ correspondant à des valeurs très petites de n et de c'. Après désaimantation dans un champ alternatif décroissant jusqu'à zéro, l'aimantation rémanente, égale en valeur absolue à $a' - a$, possède des probabilités égales d'être positive ou négative. Dans le premier cas, le cycle de type C′ se comporte, vis-à-vis de petites variations du champ magnétique autour de zéro, comme un cycle symétrique de champ coercitif c' et de moment a' soumis à un champ additionnel fixe $+ na$; dans le second cas, ce même cycle de type C′ se comporte dans les mêmes conditions comme un cycle symétrique identique au précédent mais soumis à un champ additionnel fixe $- na$.

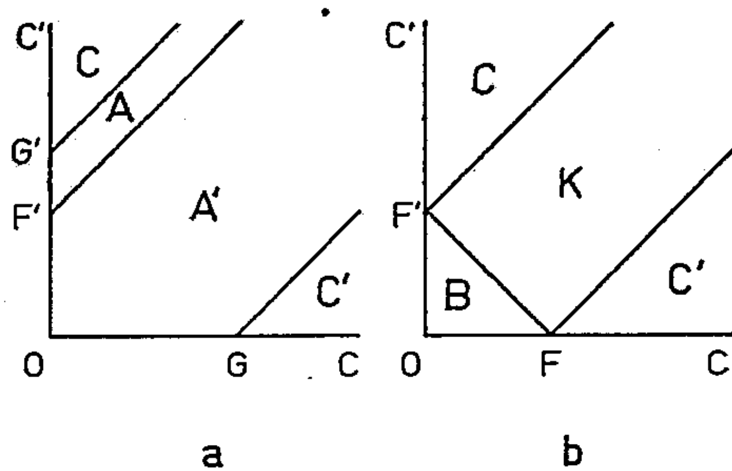


Fig. 2.

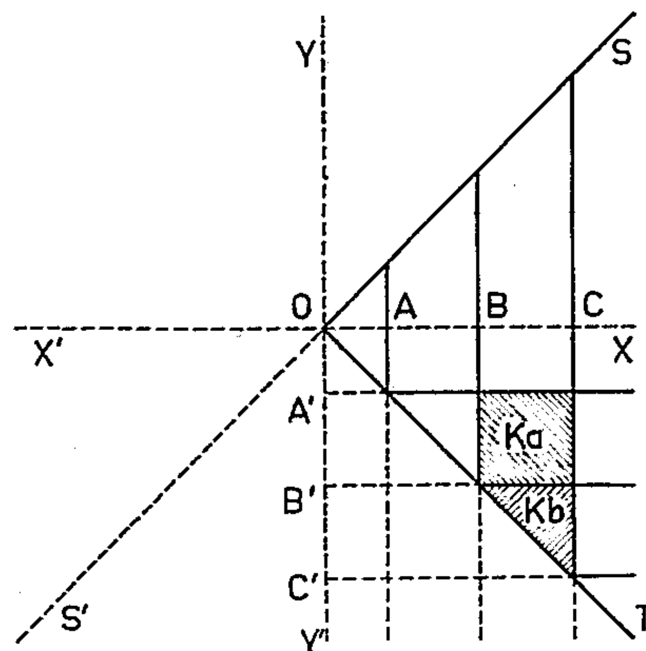


Fig. 3.

Il en résulte qu'un ensemble de cycles du type C′, tels que les valeurs de c' et de n soient uniformément distribuées au voisinage de $c' = 0$ et autour de $n = 0$, possède vis-à-vis de petites variations du champ magnétique autour de zéro, des propriétés analogues à celles d'un ensemble de cycles dyssymétriques ([3]) : il obéit donc en particulier aux deux lois de Rayleigh. Le même raisonnement s'applique aux cycles de type C. Quant aux autres cycles de type A, A′, B ou K, leur contribution aux variations d'aimantation dans les champs faibles est négligeable vis-à-vis de la contribution des cycles des types C et C′.

Ces différentes remarques suggèrent qu'il doit être possible de représenter dans d'excellentes conditions l'hystérésis d'une substance ferromagnétique réelle au moyen d'un ensemble de couples en interaction. Pour ajuster les propriétés du modèle à celles du réel, on dispose d'une fonction de distribution M qui dépend maintenant d'au moins trois variables indépendantes, par exemple c, n et $a' - a$. C'est un problème

intéressant mais compliqué que nous réservons pour une discussion ultérieure.

Un autre point qui paraît beaucoup plus intéressant va nous retenir maintenant : celui des propriétés de certains couples du type K soumis à des cycles d'aimantation entre les champs limites H et H'. Nous partons de l'état initial obtenu par désaimantation dans un champ alternatif décroissant jusqu'à zéro. L'aimantation rémanente d'un couple dans un champ nul est nulle en moyenne, car elle possède des chances égales de prendre la valeur $ON = a' - a$ ou la valeur opposée $- ON$. Les conditions extérieures, correspondant aux différents cycles d'aimantation qu'il est possible de décrire, correspondent dans chaque cas à un point P d'un plan XOY (*fig.* 3), de coordonnées rectangulaires $OX = H$ et $OY = H'$. Pour simplifier cet exposé, nous nous limitons ici exclusivement aux cas où H' est compris entre $+ H$ et $- H$, H étant supposé positif et représentant le premier champ appliqué après la désaimantation : les points représentatifs P sont alors situés à l'intérieur du quadrant limité par la première bissectrice OS et la deuxième bissectrice OT.

D'autre part, le couple de type K considéré possède trois champs critiques ascendants correspondant aux trois parallèles à OY passant par les points A, B, C (*fig.* 3), d'équations $X = c + na'$, $X = c' - na$, $X = c - na'$ (n est négatif) et trois champs critiques descendants correspondant aux trois parallèles à OX passant par les points A', B', C', symétriques des précédentes par rapport à la deuxième bissectrice OT.

En reprenant les notations d'une Note antérieure ([5]), nous désignons par $j(H_1, H_2, \ldots, H_k)$ l'aimantation d'un couple obtenue en donnant successivement au champ les valeurs $H_1, H_2, \ldots, H_k$, à partir de l'état initial moyen obtenu comme cela a été précisé plus haut. On sait que les cycles d'aimantation du type classique sont *fermés*, c'est-à-dire qu'ils obéissent aux relations

$$j(H) = j(H, H', H) = \ldots \quad \text{et} \quad j(H, H') = j(H, H', H, H') = \ldots.$$

Il en est de même ici, pourvu que le point P soit à l'intérieur du quadrant SOT et en dehors des deux régions hachurées K*a* et K*b* (*fig.* 3). Lorsque le point P tombe à l'intérieur de ces deux régions des propriétés nouvelles apparaissent.

La région K*a* est limitée par les quatre droites passant par B, C, B' et A'. Quand le point P est à l'intérieur on constate que $j(H) = a'$, $j(H, H') = a' - a$ et $j(H, H', H) = a' - a$. Pour les cycles suivants on retombe sur les mêmes valeurs. Ainsi, pour les cycles du domaine K*a*, $j(H, H', H)$ est inférieur à $j(H)$. C'est une propriété nouvelle et tout à fait remarquable qui n'avait pas d'équivalent dans les modèles utilisés

antérieurement. Remarquons que les cycles du domaine Ka sont essentiellement dyssymétriques.

La région Kb est limitée par les deux droites passant par C et par B′ ainsi que par OT. Quand le point P est à l'intérieur, on constate que j (H) $= a'$, j (H, H′) $= -a' - a$ et j (H, H′, H) $= a' + a$. Cette fois-ci, la deuxième aimantation dans le champ H, j (H, H′, H) est supérieure à la première aimantation j (H). C'est également une propriété nouvelle et remarquable, étrangère aux modèles utilisés antérieurement. Remarquons que les cycles du domaine Kb sont des cycles symétriques ou presque symétriques.

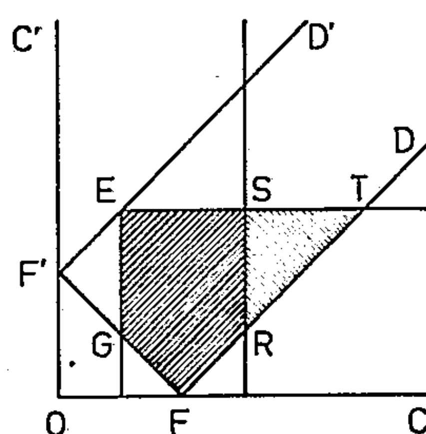


Fig. 4.

Lorsqu'on a affaire à un ensemble de nombreux couples, le cycle résultant n'est généralement pas fermé; l'aimantation résultante de l'ensemble (symbolisée par la majuscule J) est généralement telle que J (H, H′, H) soit différent de J (H), mais le signe de la différence dépend des valeurs de H et de H′, ainsi que de l'allure de la fonction M de distribution. Toutefois dans le cas de cycles symétriques, décrits entre + H et — H, correspondant aux points de la bissectrice OT, le cycle d'un couple donné *peut* appartenir au type Kb mais n'appartient jamais au type Ka. Pour l'ensemble des couples on a donc nécessairement J (H, — H, H) $>$ J (H). De la même manière, pour des cycles dyssymétriques décrits entre H et O et correspondant aux points de l'axe OX, les cycles élémentaires n'appartiennent jamais au type Kb (car $-c' + na$ est essentiellement négatif) mais peuvent appartenir au type Ka (lorsque $c + na'$ est négatif) : pour l'ensemble des couples, on a donc nécessairement J (H, O, H) $<$ J (H).

Considérons pour préciser un ensemble de couples à couplage négatif correspondant à des valeurs données de a, de a' et de n, où c et c' peuvent prendre toutes les valeurs possibles : à chaque couple correspond un point du plan (c, c'), dans la figure 4. Les couples du type K correspondent alors aux points situés à l'intérieur du rectangle DFF′D′ (OF = OF′$=na-na'$). On montre aisément que les points de ce rectangle qui satisfont à la condition J (H, — H, H) $>$ J (H), relative aux cycles symétriques, sont les points situés à droite de la droite EG d'équation $c = \mathrm{H} + na'$ et au-dessous

de la droite ET d'équation $c' = H + na$ (*fig.* 4). Ce sont les points situés à l'intérieur du quadrilatère hachuré EGFT. L'existence de cycles non fermés nécessite la présence de couples formés de grains de volumes différents ($a \neq a'$).

On peut montrer également que les points qui satisfont à la condition $J(H, 0, H) < J(H)$, relative aux cycles dyssymétriques, sont les points du quadrilatère EGFT satisfaisant à la condition supplémentaire d'être à gauche de la droite SR d'équation $c = -na'$: ce sont donc les points situés à l'intérieur du pentagone EGFRS. Comme ce pentagone ne constitue qu'une partie du quadrilatère EGFT, il en résulte que les cycles résultants satisfont à l'inégalité :

$$J(H, -H, H) - J(H) > J(H) - J(H, O, H).$$

Il serait intéressant de connaître l'ordre de grandeur de la différence $J(H, -H, H) - J(H)$, par rapport à l'aimantation à saturation. Pour répondre, il faut connaître la fonction de répartition dont pour le moment nous ignorons complètement l'allure : disons simplement que des valeurs de 2 à 5 % paraissent raisonnables.

Il s'agit maintenant de savoir si ces phénomènes, particuliers aux couples de grains en interaction, correspondent à des faits observables dans les cycles d'hystérésis des substances réelles. Nous ne discuterons pas ce point aujourd'hui mais d'ores et déjà il apparaît qu'un certain nombre d'anomalies observées par Nguyen Van Dang [6] sur les tout premiers cycles, au cours des études approfondies qu'il a consacrées aux phénomènes de reptation, paraissent devoir être identifiées aux anomalies que nous venons d'étudier.

Remarquons que les cycles du type C' sont susceptibles d'acquérir une aimantation thermorémanente *négative*, ajoutant ainsi un nouveau mécanisme à ceux que nous connaissons déjà [7].

(*) Séance du 9 avril 1958.
(1) *Arch. Sc. Phys. et Nat.*, 42, 1916, p. 449.
(2) *Z. Physik*, 94, 1935, p. 277.
(3) *Cah. Phys.*, n° 12, 1942, p. 2 et n° 13, 1943, p. 18.
(4) L. Néel, *Appl. Sc. Res.*, 4, 1955, p. 13.
(5) L. Néel, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2668.
(6) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2357.
(7) L. Néel, *Phil. Mag. Suppl.*, 4, 1955, p. 191.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble.*)

GÉOLOGIE. — *Le contact frontal du Subbétique entre le massif du Revolcadores et la Sierra Sagra (provinces de Grenade et de Murcie, Espagne).* Note de MM. **Robert Busnardo, Michel Durand Delga** et **Paul Fallot**.

Le charriage du Subbétique à faciès pélagiques, sur le Prébétique à faciès continentaux ou néritiques, défini jadis de Calasparra à Nerpio, s'étend en réalité sur un front de 110 km jusqu'à la Sierra de Duda. L'étude des microfaunes confirme cette extension et l'hétéropisme absolu existant entre les deux séries juxtaposées par un des accidents structuraux majeurs du Midi de l'Espagne.

Entre les régions de Huescar et de Murcie, le front du Subbétique était connu ([1]) des abords de Calasparra et de Caravaca, à l'Est, jusqu'à Nerpio, à l'Ouest. Au Sud de ce village le Subbétique chevauchant est formé par le vaste massif mal connu du Revolcadores. 25 km plus au Sud-Ouest ([1]), ([2]) on connaissait le chevauchement sur le Tertiaire prébétique de la Sierra Sagra et, plus au Sud-Ouest, de la Sierra de Duda.

Mais la continuité du front subbétique entre la Sierra Sagra et Nerpio n'était que supposée à hauteur de la large dépression transversale de la Puebla de Don Fadrique. Les formations tendres emplissant cette dernière étaient rapportées ([1]) au Lutétien et, avec doute, à l'Éocène supérieur.

Deux brèves excursions en 1956 et 1957 nous ont permis de rectifier ou de préciser ces premières données.

1. *La série stratigraphique de la zone prébétique.* — Dans le secteur défini ci-dessus, le plus méridional des anticlinaux prébétiques, au flanc duquel s'adosse Santiago de la Espada, comprend ([3]) du Crétacé inférieur continental suivi du Crétacé moyen-supérieur, principalement marin. Ces assises, qui plongent vers le Sud, sont localement revêtues (haut cours du Rio Zumeta) par du Miocène élevé, postérieur à la tectonique essentielle.

Plus au Sud réapparaît le Crétacé à passées sableuses rougeâtres (La Vidriera) et surtout sa partie supérieure constituée par des calcaires zoogènes. Au-dessus vient en légère discordance un Nummulitique très épais qui sera décrit ultérieurement. Il comporte à la base des calcaires compacts (> 300 m) de l'Éocène moyen, plongeant vers le Sud sous plusieurs centaines de mètres d'une sorte de Flysch gris-bleuté à patine brunâtre daté de l'Éocène supérieur. La série se termine (route au Nord de La Puebla) par une cinquantaine de mètres de marnes de l'Oligocène supérieur.

Au kilomètre 4 au Nord-Nord-Ouest de La Puebla, l'Oligocène est surmonté en légère discordance par une dalle de calcaires grisâtres (cotes 1362 et 1329), épaisse d'une dizaine de mètres, attribuable à la base du Miocène. Cette dalle est surmontée par 30 à 50 m (?) de marnes schisteuses gris-jaunâtre, qui ont fourni à leur partie moyenne, environ à 100 m

à l'Ouest de la cote 1319, une abondante microfaune. Selon M. J. Magné, elle appartient au Miocène inférieur (passage au Miocène supérieur) et comprend : *Globorotalia mayeri* (A. R.), *Gl. præmenardii* (A. F.), *Gl.* sp., *Globigerina altispira* (A. F.), *G. bulloides* (F.), *G. conglomerata* (A. F.), *G.* cf. *dissimilis* (R.), *Globigerinoides triloba* (F.), *G. sacculifera* var. *irregularis* (A. F.), *G. bisphærica* (R.), *Orbulina universa* (R.), *O. suturalis* (A. F.), *Globoquadrina quadraria* var. *advena* (A. F.), *G. dehiscens* (R.). Le benthos est pauvre en individus : *Nonion barleanum*, *Elphidium* sp., *Pullenia bulloides*, *Sphæroidina bulloides*, *Plectofrondicularia miocenica*, *Bulimina* sp. p., *Uvigerina rustica*, *Gyroidina* sp., *Cibicides maioricensis*, *C.* sp. p., *Planulina* cf. *renzi*, etc.

Au-dessus de ces marnes et couronnant la cote 1319, viennent, légèrement disharmoniques, 20 à 30 m de calcaires détritiques gris.

Les barres calcaires miocènes, faiblement plissées, se développent de part et d'autre de la route Santiago-La Puebla et paraissent surmontées, au Nord d'Almaciles, par des marnes claires. A la sortie ouest d'El Moral, des marnes analogues ont livré une microfaune qui, selon M. J. Magné, appartient au Miocène inférieur (passage au Miocène supérieur). Très voisine par sa composition de l'association livrée par l'échantillon précédent, elle montre en outre les espèces suivantes : *Globigerina* cf. *dubia*, *Nonion pompilioides*, *Bulimina* cf. *buchiana*, *Bolivina* sp., *Lenticulina* sp., *Karreriella* cf. *subcylindrica*.

La série prébétique comprend ainsi, à hauteur de La Puebla de Don Fadrique, un Crétacé inférieur continental, un Crétacé moyen-supérieur néritique puis, en discordance, un Lutétien calcaire, un Flysch marno-gréseux priabonien, un Oligocène supérieur probablement transgressif et, encore en discordance, des calcaires et marnes du Miocène inférieur et moyen.

2. *La série stratigraphique de la zone subbétique.* — La zone subbétique comporte, elle, un puissant Jurassique calcaire, daté par des faunes alpines jusqu'au Tithonique (à faciès de Cabra). Vient ensuite une épaisse série de marnes feuilletées, souvent très calcaires, datées à la base du Néocomien-Barrémien. Le Crétacé moyen n'est connu que localement, notamment à Fuente Farin (8 km au Sud de Calasparra) où des marnes bleutées, détritiques, à lits calcaires, qui avaient fourni jadis à l'un de nous [3] des Ammonites albiennes, viennent de nous livrer une microfaune à *Globigerina washitensis* qui, selon M. J. Sigal, confirme cette attribution stratigraphique.

Au Sud de Caravaca, nous avons observé [4] une coupe détaillée des termes les plus élevés de ce complexe marno-calcaire qui comporte du Cénomanien à *Rotalipora*, directement surmonté de Sénonien. Celui-ci, qui débute par une barre (10 m) de calcaires lités à silex, se continue par

environ 250 m de marnes argileuses tendres et claires, comportant vers le haut un épisode détritique. Elles embrassent tous les niveaux du Coniacien au Danien.

Le Sénonien au Sud de Caravaca ne comporte qu'un mince horizon de marnes colorées (« couches rouges »), daté du Santonien, alors que ce faciès est extrêmement développé 50 km plus au Sud-Ouest où l'un de nous [1] et R. Bataller l'ont observé au Sud de Velez Blanco. Au Nord-Ouest de cette localité (Sud-Est du Cortijo de la Ramblica), les marnes rouges du talus de la route Topares-Maria nous ont fourni, là encore, une microfaune (*Globotruncana concavata, Gl. coronata, Gl. lapparenti, Gl. linnei, Sigalia deflaensis*) certainement santonienne selon M. J. Sigal.

La série marneuse du Sud de Caravaca se poursuit vers le haut, en absolue continuité, par 250 à 300 m d'Éocène comprenant : l'Éocène inférieur, avec un épisode de marno-calcaires et de marnes rougeâtres, le Lutétien et le Priabonien. Viennent ensuite 300 m de marnes blanchâtres à bancs de calcaires gréseux, d'âge oligocène. La série observable s'arrête à l'Oligocène supérieur. Toutefois, non loin de là, des sédiments calcaro-marneux, détritiques, attribués avec doute au Miocène supérieur reposent en discordance sur les terrains secondaires et nummulitiques plissés de la zone subbétique.

Ainsi, le Secondaire et le Nummulitique du domaine subbétique montrent surtout des faciès pélagiques, dans une série stratigraphique presque continue depuis le Trias jusqu'au sommet de l'Oligocène. Ces caractères soulignent l'hétéropisme total de tels sédiments par rapport à ceux qui, aux mêmes époques, se formaient dans le domaine prébétique : dépôts souvent néritiques, voire détritiques, avec des intercalations continentales et d'importantes lacunes de sédimentation.

3. *Le front du chevauchement subbétique entre le Revolcadores et la Sierra Sagra.* Au Nord-Est de La Puebla, les marnes, attribuées plus haut au Miocène et couronnées par une dalle calcaire, s'étendent dans une large partie du bassin de la Rambla de los Caballeros. Elles sont dominées au Nord par les escarpements liasiques de la Sierra de las Cabras, avancée occidentale du massif du Revolcadores, puis, plus à l'Est, par la Cuerda de la Gitana et la Sierra Seca, plus à l'Est encore par les Cerros de los Odres et de las Pedrizas (au Nord d'El Moral). La superposition du Jurassique au Néogène se fait selon une ligne sinueuse suivant sensiblement une courbe de niveau et jalonnée par un chapelet de lentilles écrasées de Trias bariolé à gypse. Le Lias calcaire paraît reposer directement sur ce Trias.

Le contact anormal est nettement inscrit dans la topographie au Nord de la Fuente de la Carrasca et de Cañada de la Cruz, dont les cultures sont établies sur les formations que nous attribuons au Miocène. Il disparaît plus à l'Est sous les dépôts détritiques du Quaternaire et les cônes de

déjection anciens issus du massif du Revolcadores. On en retrouve un jalon dans les collines situées 1 km à l'Ouest d'El Entredicho (cote 1211). 3 km plus à l'Est, vers El Moral, du Trias bariolé apparaît au voisinage de la route. Sous celui-ci, à la sortie ouest de la localité, au Sud de la borne 101 de la route La Puebla-Caravaca, l'un de nous a observé dans un puits des marnes blanches du Miocène inférieur dont la microfaune est énumérée plus haut.

Le front du charriage se recourbe vers le Sud puis vers l'Ouest. Entre El Entredicho et les abords d'Almaciles, les marnes et calcaires probablement miocènes forment toutes les collines dominant au Nord la route de La Puebla. Au Sud de celle-ci, ces dépôts sont masqués par de vastes étendues de cailloutis quaternaires, jusqu'au massif de la Sierra de la Zarza, 5 km au Sud de la route.

Le contact anormal entre Prébétique et Subbétique se dégage de nouveau à l'Ouest d'Almaciles. Les calcaires jurassiques constituent le chaînon allongé du Moralejo au Cerro de los Viejos et au Lobos (1795 m). Coupé en cluses par les barrancos de Campillejos et del Prado, ce chaînon montre, par les rentrants des affleurements au passage des vallées, un contact anormal jalonné par le Trias à gypse. Les marnes subordonnées, à alternances de lits blanchâtres et rougeâtres, diffèrent de l'authentique Miocène. Elles règnent dans les pentes dominant au Sud-Est la Rambla de Campillejos. La route de La Puebla à Caravaca les recoupe au grand tournant du kilomètre 115,5 où elles plongent à 30° Est.

Leur microfaune en ce point en établit l'âge maestrichtien (dét. de M. J. Magné) : *Globotruncana* cf. *conica*, *Gl. fornicata*, *Gl.* cf. *lamellosa*, *Gl. stuarti*, *Gl.* sp., *Gumbelina plummeræ*, *Stensioina* cf. *exsculpta*, *Reussella* sp., etc.

Ces marnes, de faciès subbétique, sont en contact tectonique vers le Nord avec des calcaires gréseux miocènes que recoupe la route. Ils déterminent les hauteurs 1292, 1331 et 1330 au Sud de celle-ci, le massif de los Burreros au Nord et, plus à l'Est, les collines 1228 et 1235 (Nord-Ouest d'Almaciles). En ce dernier secteur, il ne semble pas douteux que les calcaires miocènes s'enfoncent directement sous le Jurassique du flanc nord du Moralejo.

En allant vers l'Ouest, le contact, d'abord masqué par des dépôts détritiques récents autour de La Puebla, réapparaît au Nord du massif du Lobos, dessine un rentrant vers le Sud dans la vallée du Rio Bravatas, et contourne enfin la Sagra où R. Nicklès [2] l'avait bien repéré. Passant au versant nord de la cote 1586 (Nord-Est du Collado de las Viboras), il se prolonge dans les éperons de la Loma del Carillo, puis au versant septentrional de la Sagra vers l'altitude 1800, pour enfin se diriger vers le Sud.

Par les témoins de la Sierra de Moncayo, la masse charriée se prolonge jusqu'à la Sierra de Duda.

Au Nord de la Sagra, sous le Jurassique charrié d'allure tranquille, règne une série marneuse, épaisse de plusieurs centaines de mètres. Primitivement considérée comme lutétienne ([1]), elle semble, en fait, comporter du Crétacé. Ainsi au pied nord-ouest de la Sagra, environ à 500 m à l'Ouest de la bifurcation du chemin conduisant au Cortijo de la Losa, des marnes bleues ont fourni une microfaune du Maestrichtien supérieur, où M. J. Sigal a reconnu : *Globotruncana caliciformis*, *Gl. citæ*, *Gl. contusa*, *Gl. falsostuarti*, *Gl. gansseri*, *Gl. mayaroensis*, *Gl. stuarti*, *Gl. stuartiformis*, *Rugoglobigerina rugosa pennyi*, *R. rugosa rotundata*, *Bolivinoides draco draco*, *Bolivina incrassata*, des *Gumbelina*, *Gublerina*, *Ventilabrella*, *Stensioina*, etc.

C'est aussi au Sénonien que R. Nicklès a rapporté des assises blanches crayeuses, visibles aux environs du Molino del Batan et de la Ermita située près de ce moulin [([2]), p. 232, *fig.* 9 et 10], au flanc oriental de la Sagra. C'est dans ces assises ou à leur voisinage que de Verneuil et Collomb ont signalé jadis ([5]) des Ammonites et *Micraster* cf. *brevis*.

Ainsi, pour une large part, les marnes formant le soubassement du Jurassique de la Sagra (et de son prolongement vers l'Est, jusqu'à Almaciles) sont attribuables au Crétacé supérieur. Nous ignorons les rapports structuraux exacts de ce Crétacé avec le Miocène plus septentrional qui paraît s'enfoncer sous lui.

4. *Interprétations structurales*. — Notre enquête confirme donc le charriage du Jurassique subbétique sur des assises crétacées ou tertiaires, plus septentrionales. La liaison formelle de la série des Sierras de Duda et Sagra avec celle du Revolcadores se trouve établie, sauf au Sud-Ouest de Nerpio, pour un court tronçon que n'ont point atteint nos récentes investigations. Mais ce tronçon se trouve au Nord du Revolcadores, dont la série stratigraphique est manifestement subbétique et dont l'unité géologique suffit à établir cette liaison.

Le contact frontal du Subbétique, défini jadis sur 60 km, de Calasparra au Sud de Nerpio, est maintenant connu jusqu'à la Sierra de Duda, c'est-à-dire sur 110 km, compte non tenu des sinuosités de ce front.

L'ampleur mesurable du charriage du Subbétique sur le Prébétique, évaluée à 12 km à l'Ouest de Caravaca, est de 15 à 17 km sur les transversales d'Almaciles et d'El Moral. L'allure subhorizontale de la surface de chevauchement implique d'ailleurs un déplacement total bien supérieur à ce chiffre.

Un indice en faveur de notre interprétation est l'existence d'un affleurement de marnes gris-blanchâtre que la route Caravaca-La Puebla coupe au voisinage du Cortijo de la Cruz del Puerto. Ces marnes, de faciès miocène [([1]), *pl.* I] mais que nous n'avons pu dater, apparaissent selon toute

vraisemblance en fenêtre sous le Jurassique environnant, ce qui porterait à 24 km la valeur minimum du charriage mesurable.

Un problème reste posé : celui de la signification structurale du complexe marneux appartenant, au moins en partie, au Crétacé supérieur et qu'on observe sous la surface de charriage entre le Rio Raigadas, à l'Ouest de la Sagra, et Almaciles, 22 km plus à l'Est. Ce Crétacé, incontestablement surmonté par le Jurassique charrié, est de faciès pélagique, donc subbétique. Sous réserve de ses rapports avec le Tertiaire autochtone septentrional, il pourrait constituer un paquet de charriage coincé entre Subbétique et Prébétique. Le cas n'est pas unique. A 40 km plus à l'Est, au Nord du Buitre, du Crétacé connu entre le Lias charrié et le Burdigalien autochtone constitue un paquet assimilable à un flanc inverse écrasé.

L'âge du Néogène pose encore des problèmes entre Caravaca et la Sagra. Ainsi, au Nord d'Almaciles, le Miocène est extrêmement tranquille. Si une partie, burdigalienne, paraît antérieure aux charriages, d'autres couches pourraient être transgressives et post-orogéniques. Cette hypothèse, qui reste à vérifier, n'est pas invraisemblable car, sur le méridien du Revolcadores, le Vindobonien transgressif, partiellement marin, s'étale jusqu'à l'Ouest de Los Rollos, à 15 km au Sud-Est d'Almaciles.

Le chevauchement frontal subbétique était tenu pour burdigalien entre Moratalla et Nerpio. Il est possible d'en préciser la date. Près d'El Moral, le Trias qui forme la semelle de l'unité subbétique surmonte des marnes que leur microfaune situe à la partie moyenne du Miocène. Comme, au Sud-Ouest de Caravaca, une molasse à Pectinidés, appartenant vraisemblablement au Miocène supérieur ([4]) recouvre des plis et des accidents de la nappe subbétique, il s'ensuit que celle-ci a fini de se mettre en place au Miocène moyen ou supérieur.

(1) P. Fallot, *Cons. sup. Inv. Cient.*, Madrid, 1945.
(2) *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 4e série, 4, 1904, p. 223-247.
(3) P. Fallot, *Cons. sup. Inv. Cient.*, *Inst. Lucas Mallada*, Madrid, 1943.
(4) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 462-465.
(5) *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 2e série, 13, 1855-1856, p. 674-728.

ASTRONOMIE. — *Sur l'existence de deux familles cométaires.*

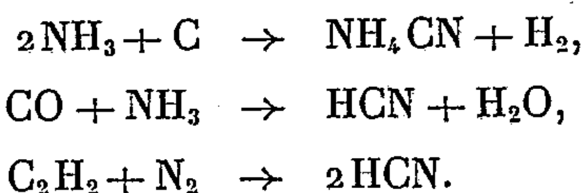
Note de M. Alexandre Dauvillier.

L'auteur suggère l'existence de deux familles de comètes, de nature chimique différente : l'une, constituée des météorites et issue des Astéroïdes ; l'autre, de même nature que les planètes géantes et issue des satellites normaux de Neptune expulsés par la capture de Triton.

La présence du radical CN dans les spectres des têtes cométaires n'a jamais reçu d'explication, car les cyanures sont, spectroscopiquement, inconnus dans le système solaire et les météorites n'en renferment pas. Pour rendre compte de la présence de NH et de CH, F. J. W. Whipple, reprenant en 1949 une suggestion de G. A. Hirn (1889), a suggéré que les noyaux cométaires étaient constitués de glaçons formés par accrétion de molécules : NH_3, CH_4, CO_2, H_2O, ... Cependant, de telles molécules ne peuvent exister à l'état libre dans le système solaire où elles seraient dissociées par les rayonnements de hauts quanta et une telle accrétion pose des problèmes non résolus.

Quant aux radicaux issus de ces molécules, les expériences de H. P. Broïda et de J. R. Pellam, ont montré que, même à 4° K, leur durée de vie ne dépasse pas quelques heures.

Nous pensons que les noyaux cométaires libérant l'ammoniac, les carbures d'hydrogène et le cyanogène, sont formés des débris des anciens satellites normaux de Neptune expulsés par la capture de Triton. On sait que les satellites normaux des planètes géantes, sont des glaçons ayant la même composition chimique que la partie superficielle de ces planètes. Celles-ci montrent la présence de NH_3 et de CH_4. Lorsque leurs satellites normaux ont pris naissance, ces planètes gazeuses à haute température renfermaient les radicaux légers présents dans les taches solaires, soit : C_2, CO, CH, CN, NH et OH. Le refroidissement a amené la formation de suie cosmique C_n, de CO_2, CH_4, NH_3 et H_2O. Les cyanures ont pris naissance par des réactions telles que :



$$2NH_3 + C \rightarrow NH_4CN + H_2,$$
$$CO + NH_3 \rightarrow HCN + H_2O,$$
$$C_2H_2 + N_2 \rightarrow 2HCN.$$

Les planètes géantes et leurs satellites normaux doivent donc renfermer, outre NH_3 et CH_4, des glaces de H_2O et CO_2 et du cyanure d'ammonium.

Neptune ayant une masse supérieure à celle d'Uranus devait, à l'origine, posséder une famille de satellites normaux analogue. Nous avons montré avec H. Camichel ([1]) comment Triton avait d'abord constitué avec Pluton, une paire de planètes jumelles et comment le passage de ces deux corps célestes au voisinage de Neptune avait perturbé, puis expulsé, les satellites de Neptune et abouti à la capture de Triton. Ce satellite gravite en effet, à 14 rayons de Neptune et les satellites d'Uranus sont distribués entre 7 et 22 rayons planétaires. L'orbite de Triton n'est inclinée que de 19° sur le plan équatorial de Neptune. Ces corps célestes de faible masse, sont demeurés des satellites du Soleil et les perturbations exercées par les planètes géantes en ont fait une famille de comètes. Scindés progressivement par les forces de marée et les effets de dilatation thermique, ils ont pu donner naissance à un grand nombre de noyaux. La masse totale des satellites d'Uranus semble en effet, être de

l'ordre de 10^{24} g, alors que les masses des noyaux cométaires sont estimées être de l'ordre de 10^{15} g.

De tels glaçons s'approchant du Soleil, doivent donner, par évaporation, des effets cométaires d'une très grande intensité et des poussières subissant de très fortes réactions (²), qui ne sauraient être attribuées à la pression de la radiation. Il est clair qu'aucun noyau cométaire de ce genre ne saurait donner naissance à des météores ni à des météorites.

Il existerait ainsi deux familles de comètes caractérisées par leur nature chimique. D'une part, les glaçons ci-dessus envisagés, montrant CN, NH, CH; d'autre part, les comètes montrant au périhélie la présence du sodium et du fer, constituées des diverses classes de météorites, accusant les spectres de : N_2, CH, CO et donnant naissance aux averses météoriques et aux bolides. Les gaz occlus dans les météorites pierreuses et les sidérites, sont : CO_2, CO, CH_4, H_2 et N_2. Ces noyaux sont issus des anneaux d'Astéroïdes perturbés par les planètes géantes. Quelques-uns ont été capturés par celles-ci et par Mars en constituant leurs microsatellites irréguliers. La Terre a reçu l'astéroïde ayant provoqué le *Meteor Crater* ainsi que quelques autres.

(¹) A. DAUVILLIER, *Comptes rendus*, 215, 1942, p. 222; H. CAMICHEL et A. DAUVILLIER, *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 38.
(²) A. DAUVILLIER, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 150.

M. **HENRI HUMBERT** dépose sur le Bureau un nouveau fascicule de la Flore de Madagascar et des Comores, publié sous sa direction, fascicule se rapportant à la *Famille des Annonacées*, par A. CAVACO et Mlle S. KERAUDREN.

DÉSIGNATIONS.

M. **MAURICE FRÉCHET**, est désigné pour représenter l'Académie dans le Conseil d'Administration de l'*Institut de Statistique de l'Université de Paris*, en remplacement de M. **LOUIS BLARINGHEM**, décédé.

PLIS CACHETÉS.

A la demande de l'auteur, le pli cacheté accepté en la séance du 20 juillet 1953 et enregistré sous le n° 13.113, est ouvert par M. le Président. Le document qui en est retiré sera soumis à l'examen de la Section de Physique.

CORRESPONDANCE.

L'Académie des sciences de Berlin invite l'Académie aux cérémonies qui auront lieu dans cette ville, les 24 et 25 avril 1958 à l'occasion du centième anniversaire de la naissance de Max Planck. Une adresse sera envoyée.

L'Académie est informée de la célébration du cinquantième anniversaire de la fondation de la Société de Chimie Physique, qui aura lieu à Paris, le samedi 31 mai 1958.

M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Joseph Black and fixed air. A bicentenary retrospective, with some new or little known material*, par Henry Guerlac;

2° Université d'Uppsala. *Inbjudan till den offentliga högtidlighet vid vilken, Proffessorn i neurologi Karl-Axel Ekbom, installeras i sitt ämbete*, av Torgny T. Segerstedt;

3° *Studies on serum* B_{12} *assay with special reference to its use in the diagnosis of Vitamin* B_{12} *deficiency*, par Andreas Killander (Thèse Uppsala);

4° The Ray Society. *A bibliographical history*, par Richard Curle;

5° Id. *British knapweeds. A study in synthetic taxonomy*, par E. M. Marsden-Jones et W. B. Turrill;

6° Id. *British water beetles*, par Frank Balfour-Browne;

7° Academia Republicii Populare Romîne. G. M. Murgoci. *Opere alese*, suivi de : *Viata si opera lui G. M. Murgoci*, par Marcian Bleahu et Bruno Iancovici;

8° Id. Biblioteca Medicala, volume VII. *Morfopatologia tuberculozei*, par Marius Nasta, Al. Eskenasy et P. Nicolescu;

9° G. Muraz et G. Vaisseau, six fascicules relatifs à leurs *travaux sur la maladie du sommeil;*

10° Académie des sciences de Biélorussie (Minsk). *Injenerno-fizitcheskii Journal*, nos 1 et 2.

ANALYSE VECTORIELLE. — *Mesures vectorielles et opérations linéaires.* Note de M. Nicolae Dinculeanu, présentée par M. Paul Montel.

1. Mesures vectorielles. — Soient T un espace *compact* et $\mathcal{E} = (E(t))_{t \in T}$ une famille d'espaces de Banach; $\mathcal{B}$, l'ensemble des parties boréliennes de T et $\mathcal{C}(\mathcal{E})$ l'ensemble des champs de vecteurs [1] **x** définis sur T, tels que

$\mathbf{x}(t) \in \mathrm{E}(t)$ quel que soit $t \in \mathrm{T}$. Supposons qu'il existe une famille fondamentale $\mathcal{A} \subset \mathcal{C}(\mathcal{E})$ de champs de vecteurs continus. On désigne par $\mathcal{C}_{\mathcal{A}}(\mathrm{T})$ l'espace des champs de vecteurs continus par rapport à $\mathcal{A}$. On considère sur $\mathcal{A}$ et $\mathcal{C}_{\mathcal{A}}(\mathrm{T})$ la norme $\|\mathbf{x}\| = \sup_{t \in \mathrm{T}} \|\mathbf{x}(t)\|$. On va supposer en outre, que $\overline{\mathcal{A}} \neq \mathcal{C}_{\mathcal{A}}(\mathrm{T})$ et

($\star$) *pour tout compact* $\mathrm{K} \subset \mathrm{T}$, *tout* $\mathbf{x} \in \mathcal{A}$ *et tout* $\varepsilon > 0$, *il existe un* $\mathbf{y} \in \mathcal{A}$, *tel que* $\varphi_{\mathrm{K}}\mathbf{x} = \varphi_{\mathrm{K}}\mathbf{y}$ *et* $\|\mathbf{y}\| \leqq \|\varphi_{\mathrm{K}}(x)\| + \varepsilon$.

Si $\mathrm{E}(t) = \mathrm{E}$ quel que soit $t \in \mathrm{T}$, on prendra pour $\mathcal{A}$ l'ensemble des applications constantes de T dans E; dans ce cas, la condition ($\star$) est superflue, et $\mathcal{C}_{\mathcal{A}}(\mathrm{T})$ est l'espace $\mathcal{C}_{\mathrm{E}}(\mathrm{T})$ des applications de T dans E, continues au sens habituel.

Soient F un espace de Banach et $\mathrm{X} = \mathcal{L}(\mathcal{A}, \mathrm{F})$.

On appelle mesure vectorielle (sur T *à valeurs dans* X*) toute fonction* $\mathbf{m}$ *définie sur* $\mathcal{B}$, *à valeurs dans* X, *dénombrablement additive, telle que :*

($\star\star$) *pour tout* $\mathcal{A} \in \mathcal{B}$ *et* $\mathbf{x}, \mathbf{y} \in \mathcal{A}$ *tels que* $\varphi_{\mathrm{A}}\mathbf{x} = \varphi_{\mathrm{A}}\mathbf{y}$, *on a* $\mathbf{m}(\mathrm{A})\mathbf{x} = \mathbf{m}(\mathrm{A})\mathbf{y}$.

Si $\mathrm{E}(t) = \mathrm{E}$ quel que soit $t \in \mathrm{T}$, la condition ($\star\star$) est superflue.

Pour tout $\mathrm{A} \in \mathcal{B}$, on définit la *semi-variation* $|\mathbf{m}|(\mathrm{A})$ et la *variation* $\tilde{\mu}(\mathrm{A})$ de $\mathbf{m}$ sur A par

$$(1) \qquad |\mathbf{m}|(\mathrm{A}) = \sup \left\| \sum_i \mathbf{m}(\mathrm{A}_i)\mathbf{x}_i \right\|, \qquad \tilde{\mu}(\mathrm{A}) = \sup \sum_i \|\mathbf{m}(\mathrm{A}_i)\|,$$

où sup est pris pour toutes les partitions finies (A_i) de A en ensembles boréliens et toutes les familles $(\mathbf{x}_i)$ d'éléments de $\mathcal{A}$, tels que $\|\varphi_{\mathrm{A}_i}\mathbf{x}_i\| \leqq 1$; en vertu de la condition ($\star$), on peut supposer que $\|\mathbf{x}_i\| \leqq 1$. La fonction $\tilde{\mu}$ est dénombrablement additive, la fonction $|\mathbf{m}|$ est monotone et dénombrablement sous-additive, et l'on a

$$(2) \qquad \|\mathbf{m}(\mathrm{A})\| \leqq |\mathbf{m}|(\mathrm{A}) \leqq \tilde{\mu}(\mathrm{A}) \qquad \text{pour tout } \mathrm{A} \in \mathcal{B}.$$

Si $\tilde{\mu}(\mathrm{T}) < \infty$, on dit que $\mathbf{m}$ est à *variation finie*. Toutes les mesures vectorielles considérées dans la suite seront supposées à variation finie.

Une mesure vectorielle $\mathbf{m}$ *est régulière si, pour tout* $\mathrm{A} \in \mathcal{B}$ *et tout* $\varepsilon > 0$, *il existe un compact* $\mathrm{K} \subset \mathrm{A}$ *et un ouvert* $\mathrm{U} \supset \mathrm{A}$, *tels que pour tout* $\mathrm{A}' \in \mathcal{B}$ *vérifiant* $\mathrm{K} \subset \mathrm{A}' \subset \mathrm{U}$ *l'on ait* $\|\mathbf{m}(\mathrm{A}) - \mathbf{m}(\mathrm{A}')\| \leqq \varepsilon$.

Proposition 1. — *Une mesure vectorielle* $\mathbf{m}$ *est régulière si et seulement si* $\tilde{\mu}$ *est régulière.*

2. Intégration. — Soit $\mathbf{m}$ une mesure vectorielle. Pour un champ de vecteurs « étagé » $\mathbf{x} = \sum_i \varphi_{\mathrm{A}_i}\mathbf{x}_i$ $(\mathrm{A}_i \in \mathcal{B}, \mathbf{x}_i \in \mathcal{A}, 1 \leqq i \leqq n)$, on définit l'intégrale $\int \mathbf{x}\, d\mathbf{m}$ de $\mathbf{x}$ par rapport à $\mathbf{m}$ par l'égalité $\int \mathbf{x}\, d\mathbf{m} = \sum_i \mathbf{m}(\mathrm{A}_i)\mathbf{x}_i$, et cette intégrale ne dépend pas de la représentation particulière de $\mathbf{x}$. Si $\mathrm{A} = \{t \mid \mathbf{x}(t) \neq 0\}$,

on a

$$(3)\qquad \left\| \int \mathbf{x}\, d\mathbf{m} \right\| \leqq \|\mathbf{x}\| \, |\mathbf{m}|(\mathrm{A}) \leqq \|\mathbf{x}\| \, \tilde{\mu}(\mathrm{A}).$$

Si $\mathbf{x}$ est limite uniforme d'une suite $(\mathbf{x}_n)$ de champs de vecteurs étagés, la suite $\left(\int \mathbf{x}\, d\mathbf{m}\right)$ des intégrales est une suite de Cauchy dans F, dont la limite, qui ne dépend que de $\mathbf{x}$, est par définition l'intégrale $\int \mathbf{x}\, d\mathbf{m}$ de $\mathbf{x}$ rapport à $\mathbf{m}$; on a

$$(4)\qquad \left\| \int \mathbf{x}\, d\mathbf{m} \right\| \leqq \int \|\mathbf{x}(t)\| \, d\tilde{\mu}(t).$$

L'application $\mathbf{x} \to \int \mathbf{x}\, d\mathbf{m}$ de $\mathcal{C}_{\mathfrak{a}}(\mathrm{T})$ dans F est linéaire, continue et majorée par la mesure de Radon ([2]) $\overline{\mu}$ définie par $\overline{\mu}(\varphi) = \int \varphi\, d\tilde{\mu}$ pour $\varphi \in \mathcal{C}(\mathrm{T})$.

Théorème 1. — *Si* $\mathbf{m}$ *est régulière, alors* $\int \mathbf{x}\, d\mathbf{m} = 0$ *pour tout* $\mathbf{x} \in \mathcal{C}_{\mathfrak{a}}(\mathrm{T})$ *si et seulement si* $\mathbf{m}(\mathrm{A}) = 0$ *pour tout* $\mathrm{A} \in \mathcal{B}$.

Corollaire. — *Deux mesures vectorielles régulières* $\mathbf{m}$ *et* $\mathbf{m}'$ *sont égales, si et seulement si* $\int \mathbf{x}\, d\mathbf{m} = \int \mathbf{x}\, d\mathbf{m}'$ *pour tout* $\mathbf{x} \in \mathcal{C}_{\mathfrak{a}}(\mathrm{T})$.

3. Opérations linéaires. — Soit m une application linéaire et continue de $\mathcal{C}_{\mathfrak{a}}(\mathrm{T})$ dans F. On suppose que m est majorée, c'est-à-dire qu'il existe une mesure de Radon $\nu \geqq 0$ sur T, telle que $\|m(\mathbf{x})\| \leqq \int \|\mathbf{x}(t)\| \, d\nu(t)$, pour tout $\mathbf{x} \in \mathcal{C}_{\mathfrak{a}}(\mathrm{T})$. Il existe alors une *plus petite* mesure de Radon $\mu \geqq 0$ sur T majorante de m. On peut prolonger m uniquement par continuité à l'espace $\mathrm{L}^1_{\mathfrak{a}}(\mathrm{T}, \mu)$. Pour toute fonction $f \in \mathrm{L}^1_{\mathrm{C}}(\mathrm{T}, \mu)$ et tout champ $\mathbf{x} \in \mathfrak{A}$, posons $\mathbf{T}(f)\mathbf{x} = m(f\mathbf{x})$. L'application $\mathbf{T}(f) : \mathbf{x} \to \mathbf{T}(f)\mathbf{x}$ de $\mathfrak{A}$ dans F est linéaire, continue et $\|\mathbf{T}(f)\mathbf{x}\| \leqq \|\mathbf{x}\| \int |f(t)| \, d\mu(t)$, donc $\|\mathbf{T}(f)\| \leqq \mathrm{N}_1(f, \mu)$. L'application $\mathbf{T} : f \to \mathbf{T}(f)$ de $\mathrm{L}^1_{\mathrm{C}}(\mathrm{T}, \mu)$ dans $\mathrm{X} = \mathcal{L}(\mathfrak{A}, \mathrm{F})$ est linéaire et continue et $\|\mathbf{T}\| \leqq 1$. Pour tout $\mathrm{A} \in \mathcal{B}$, posons

$$(5)\qquad \mathbf{m}(\mathrm{A}) = \mathbf{T}(\varphi_{\mathrm{A}}).$$

Théorème 2. — *La fonction* $\mathbf{m}$ *définie par* (5) *est une mesure vectorielle à variation finie, régulière, et unique si*

$$(6)\qquad m(\mathbf{x}) = \int \mathbf{x}\, d\mathbf{m} \qquad \textit{pour tout } \mathbf{x} \in \mathcal{C}_{\mathfrak{a}}(\mathrm{T}).$$

En outre $\|m\| = |\mathbf{m}|(\mathrm{T})$ *et* $\mu = \overline{\mu}$.

Pour $\mathbf{x} \in \mathrm{L}^1_{\mathfrak{a}}(\mathrm{T}, \mu)$, on pose $\int \mathbf{x}\, d\mathbf{m} = m(\mathbf{x})$.

Remarques. — 1° Si F = C, toute forme linéaire continue m sur $\mathcal{C}_{\mathfrak{a}}(\mathrm{T})$ est majorée et $\|m\| = \|\mu\|$; donc, pour la mesure vectorielle correspondante on a $|\mathbf{m}|(\mathrm{T}) = \tilde{\mu}(\mathrm{T})$. 2° Si $\mathrm{E}(t) = \mathrm{E}$ pour tout $t \in \mathrm{T}$ et F = R, on retrouve les

résultats de M. Gowurin ([3]), S. Bochner, A. Taylor ([4]) et I. Singer ([5]). 3° Pour le cas où $E(t) = C$ pour $t \in T$, voir les résultats analogues de I. Gelfand ([6]), A. Grothendieck ([7]), R. Bartle, N. Dunford et J. Schwartz ([8]). Si $E(t) = F = R$ pour $t \in T$, on retrouve le théorème bien connu de S. Kakutani ([9]).

4. Cas des algèbres. — Considérons le cas où les espaces $E(t)$ et F sont identiques à une algèbre de Banach A à élément unité. On peut plonger isométriquement A dans $X = \mathcal{L}(A)$, en identifiant un élément $a \in A$ avec l'opérateur U_a(resp. V_a) de multiplication à droite (resp. à gauche) par a.

Théorème 3. — *Soit m une application linéaire et majorée de* $\mathcal{C}_A(T)$ *dans* A. *La mesure vectorielle* **m** *définie par* (5) *est à valeurs dans* A *si et seulement si* $m(a\mathbf{x}) = am(\mathbf{x})$ *ou* $m(\mathbf{x}a) = m(\mathbf{x})a$ *pour tout* $a \in A$ *et* $\mathbf{x} \in \mathcal{C}_A(T)$.

(1) Pour ce qui concerne les champs de vecteurs et les espaces $L^p_{\mathfrak{a}}$, *voir* R. Godement, *Ann. Math.*, 53, 1951, p. 68-124.

(2) Pour ce qui concerne les mesures de Radon, *voir* N. Bourbaki, *Intégration*, livre VI, chap. I-IV, Paris, 1952.

(3) *Fund. Math.*, 27, 1936, p. 254-268.

(4) *Ann. Math.*, 39, 1938, p. 913-944.

(5) *Rev. Math. pures et appl.*, 3, 1957.

(6) *Mat. Sbornik*, 4, (46), 1938, p. 68-124.

(7) *Canad. J. Math.*, 5, 1953, p. 129-173.

(8) *Canad. J. Math.*, 7, 1955, p. 289-305.

(9) *Ann. Math.*, 42, 1941, p. 994-1024.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Séries d'itérateurs et leurs applications aux équations fonctionnelles.* Note (*) de M. **Michel A. Mc Kiernan**, présentée par M. Maurice Fréchet.

Pour étudier des opérateurs définis pour des fonctions d'une variable complexe, nous adoptons un point de vue proposé par M. K. Menger ([1]). Une fonction f étant un ensemble de paires ordonnées de nombres complexes tel que $z_1 = z_2$ implique $f(z_1) = f(z_2)$, nous emploierons la notation $f \subseteq g$ pour indiquer que f est un sous-ensemble de l'ensemble g. La fonction vide (c'est-à-dire l'ensemble vide de paires) sera dénotée par Λ, et j sera la fonction d'identité, c'est-à-dire, l'ensemble des paires (z, z) pour tout nombre complexe z.

Étant données deux fonctions f et g, on désigne par $f + g$ et $f.g$ les ensembles des paires (z, w) telles que si (z, p) appartient à f, et (z, q) à g, alors, respectivement, $w = p + q$ ou $w = p.q$. On désigne par fg (le résultat de la substitution de g en f) l'ensemble des paires (z, w) telles que (z, p) appartient à f et (p, w) à g. Évidemment ces ensembles existent toujours, bien qu'ils puissent être vides.

Soit g une fonction complexe quelconque, il existe au moins une fonction g^* telle que $g^* g \subseteq j$, notamment Λ, car $\Lambda g = \Lambda \subseteq j$. Par $g^{[-1]}$ nous désignerons avec M. Menger la fonction jouissant des propriétés suivantes : $g^{[-1]} g \subseteq j$ et $g^* \subseteq g^{[-1]}$ pour toute g^* telle que $g^* g \subseteq j$. Le domaine de $g^{[-1]}$ est l'ensemble des nombres w tels que l'équation $g(\mathrm{z}) = \mathrm{w}$ n'a qu'une solution.

On dit qu'un opérateur $\mathbf{A}$ est défini sur un ensemble $\mathcal{F}$ de fonctions complexes si, avec toute fonction $f \in \mathcal{F}$, une fonction déterminée $\mathbf{A}f$ est associée. On désigne la substitution d'une fonction g en $\mathbf{A}f$ par $\{\mathbf{A}f\}g$.

Les substitutions répétées d'une fonction f en f peuvent être envisagées comme les résultats des applications d'opérateurs que nous nommerons *itérateurs*. Pour tout entier positif n, $\mathbf{I}^n$ dénotera l'opérateur associant à la fonction f la fonction $\{\mathbf{I}^{n-1} f\} f$, où $\mathbf{I}^1 f = \mathbf{I} f = f$ pour tout f. Donc $\mathbf{I}^2 f = ff$. On complétera cette définition en posant $\mathbf{I}^0 f = j$ pour tout f.

Soit $\mathbf{A} \times \mathbf{B}$ l'opérateur qui associe à chaque f la fonction

$$(\mathbf{A} \times \mathbf{B}) f = \{\mathbf{B}(gfg^{[-1]})\} g,$$

où $g = \mathbf{A}f$. Même si $g^{[-1]} = \Lambda$, il se peut qu'il existe un sous-ensemble intéressant $f_1 \subseteq f$ tel que $g_1{}^{[-1]}$ est non vide.

Pour chaque nombre complexe b, soit b$\mathbf{A}$ l'opérateur qui associe à f le produit de b par la fonction $\mathbf{A}f$.

Lemme 1 : $\mathbf{A} \times (\mathbf{B} + \mathbf{C}) = \mathbf{A} \times \mathbf{B} + \mathbf{A} \times \mathbf{C}$.

Lemme 2 : $\mathbf{A}f = g$ entraîne $(\mathbf{A} \times \mathbf{I}^n) f \subseteq g(\mathbf{I}^n f)$ et $\mathbf{A} \times (\mathrm{b}\mathbf{I}^n) = \mathrm{b}(\mathbf{A} \times \mathbf{I}^n)$.

Si, pour une suite dénombrable d'opérateurs $\{\mathbf{A}_n\}$, la série $\sum (\mathbf{A}_n f)(\mathrm{z})$ converge pour chaque z appartenant à l'intersection des domaines des $\mathbf{A}_n f$, nous dirons que $\sum \mathbf{A}_n$ *converge pour* f.

L'opérateur $\mathbf{A}$ est appelé *analytique dans un voisinage de l'opérateur* $\mathbf{O}$ [défini en ([1])] s'il existe une suite de nombres complexes $\{\mathrm{a}_n\}$ telle qu'on ait

$$\mathbf{A}f = \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} \mathrm{a}_n \mathbf{I}^n \right\} f$$

pour toute fonction f telle que la série des opérateurs converge. Nous écrirons brièvement $\mathbf{A} = \sum \mathrm{a}_n \mathbf{I}^n$.

Lemme 3. — *Supposons que la série de puissances* $\sum \mathrm{a}_n \mathrm{z}^n$ *ait un rayon de convergence* $\mathrm{r} > 0$. *Alors* $\sum \mathrm{a}_n \mathbf{I}^n$ *converge pour* f *s'il existe un* ρ, $(0 < \rho < \mathrm{r})$ *tel que* $|f(\mathrm{z})| \leqq \rho |\mathrm{z}|$ *pour tous les* z *appartenant au domaine de* f.

Bien que la série converge pour d'autres fonctions, nous appellerons l'ensemble des fonctions f satisfaisant aux conditions du lemme 3 le domaine

admissible de la série des itérateurs $\sum a_n \mathbf{I}^n$ et nous dirons que ce domaine est de norme r. En choisissant tous les $a_n = 0$, on voit que $\mathbf{O}$ est analytique.

Si, pour toute fonction f, $\mathbf{A}f \subseteq \mathbf{B}f$, alors nous écrirons $\mathbf{A} \leq \mathbf{B}$. Si $\mathbf{A}$ et $\mathbf{B}$ sont analytiques, il est facile de montrer qu'il existe un opérateur unique $\mathbf{C}$, aussi analytique, tel que $\mathbf{A} \times \mathbf{B} \leq \mathbf{C}$. Nous pourrions dire que $\mathbf{C}$ est un agrandissement de $\mathbf{A} \times \mathbf{B}$, et nous désignerons cet opérateur par $\mathbf{A} \hat{\times} \mathbf{B}$. Alors, si $\mathbf{A}$ et $\mathbf{B}$ sont analytiques [2], $\mathbf{A} \hat{\times} \mathbf{B}$ est l'opérateur analytique tel que $\mathbf{A} \times \mathbf{B} \leq \mathbf{A} \hat{\times} \mathbf{B}$.

THÉORÈME. — *L'algèbre des opérateurs analytiques autour de* $\mathbf{O}$ *dont les domaines admissibles ont des normes* $\geq \rho > 0$ *est isomorphe à l'algèbre des séries de Mac Laurin aux rayons de convergence* $\geq \rho > 0$, *les opérations* $\hat{\times}$ *et* $+$ *dans l'ensemble des opérateurs correspondant à la multiplication et à l'addition des séries. C'est-à-dire, si les domaines admissibles des opérateurs analytiques* $\mathbf{A}$ *et* $\mathbf{B}$ *sont de normes* $\geq \rho > 0$, *alors : pour que* $\mathbf{A} \hat{\times} \mathbf{B} = \mathbf{O}$ *il faut et il suffit que* $\mathbf{A} = \mathbf{O}$ *ou* $\mathbf{B} = \mathbf{O}$, *et si*

$$\mathbf{A} = \sum a_n \mathbf{I}^n, \qquad \mathbf{B} = \sum b_n \mathbf{I}^n,$$

alors

$$\mathbf{A} \hat{\times} \mathbf{B} = \sum \sum a_n b_m \mathbf{I}^{n+m}.$$

Si $\mathbf{A} = \sum a_n \mathbf{I}^n$ et $a_0 \neq 0$, alors $\mathbf{I}^0/\mathbf{A}$ désignera l'opérateur $\mathbf{B} = \sum b_n \mathbf{I}^n$ tel que $\mathbf{A} \hat{\times} \mathbf{B} = \mathbf{I}^0$, où la suite $\{b_n\}$ peut être calculée comme au cas analogue des séries de puissances. $\mathbf{C}/\mathbf{A}$ désignera pour tout $\mathbf{C}$ analytique l'opérateur $\mathbf{C} \hat{\times} (\mathbf{I}^0/\mathbf{A})$.

Bien que le théorème ne s'applique qu'aux opérateurs analytiques et l'opération $\hat{\times}$, l'algèbre peut être étendue par l'introduction des opérateurs non analytiques basée sur les définitions de $\times$ et $\leq$, les lemmes 1 et 2, et le lemme suivant :

LEMME 4. — *Soient* $\mathbf{A}$ *et* $\mathbf{B}$ *des opérateurs analytiques autour de* $\mathbf{O}$, $\mathbf{F}$ *un opérateur quelconque. Alors*

$$(\mathbf{F} \times \mathbf{A}) \times \mathbf{B} \leq \mathbf{F} \times (\mathbf{A} \hat{\times} \mathbf{B}).$$

Comme application, étant donné deux fonctions h et g, cherchons une fonction f satisfaisant à l'équation fonctionnelle

$$f(g) - f = h. \tag{1}$$

Soient $\mathbf{F}$ et $\mathbf{H}$ des opérateurs quelconques tels que $\mathbf{F}g = f$ et $\mathbf{H}g = h$. En vue du lemme 2, l'équation opératoire

$$\mathbf{F} \times \mathbf{I} - \mathbf{F} \times \mathbf{I}^0 = \mathbf{H}$$

évaluée pour g se réduit à l'équation (1). D'après le théorème et le lemme 4,

$$\mathbf{F} \leq \frac{-\mathbf{H}}{\mathbf{I}^0 - \mathbf{I}} = -\mathbf{H} \times \sum_{n=0}^{\infty} \mathbf{I}^n. \tag{2}$$

Évaluée pour g, la formule (2) nous donne

$$f = -\sum_{n=0}^{\infty} h(\mathbf{I}^n g) \quad \text{si cette série converge } (^2).$$

Dans le cas où $g(z) = z + 1$, (1) et (3) se réduisent respectivement à l'équation de différence et sa solution bien connue

$$f(z+1) - f(z) = h(z), \qquad f(z) = -\sum_{n=0}^{\infty} h(z+n),$$

pourvu que cette série converge. Une méthode pareille s'applique aux systèmes des équations fonctionnelles de la forme

$$\sum_{n=0}^{N} a_{n,m} f_n(\mathbf{I}^n g) = h_m \qquad \text{pour} \quad m = 0, 1, \ldots, N.$$

(*) Séance du 24 mars 1958.

(1) K. MENGER, *Calculus. A Modern Approach*, Boston, 1955. Des lettres grasses, italiques et romaines désignent respectivement des opérateurs, des fonctions et des nombres. Par exemple **O** est l'opérateur associant à toute f la fonction constante O de valeur 0.

(2) Dans une publication, *Le Prolongement Analytique des Séries des Itérateurs* qui paraîtra prochainement, nous donnerons une définition de $\mathbf{A} \divideontimes \mathbf{B}$, (pour les opérateurs ici appelés analytiques) qui est indépendante de la définition de la fonction g^{-1}.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Extension axiomatique des fonctions sousharmoniques.* Note de M. **MARCEL BRELOT**, présentée par M. Paul Montel.

Développant une axiomatique introduite précédemment (1), on étudie une notion auxiliaire commode jouant le rôle des fonctions presque sousharmoniques classiques; moyennant un complément d'axiomes et une base dénombrable de l'espace, on généralise les représentations intégrales de Martin et Riesz, la fonction de Green étant remplacée par les « potentiels » extrémaux.

1. *Les $\mathcal{S}_{\mathcal{B}}$-fonctions.* — Prolongeant une Note de même titre (I) (1) dont on conserve les notions et notations, introduisons dans le domaine partiel $\Omega_0 \subset \Omega$, une base $\mathcal{B}$ de domaines réguliers $\omega \subset \overline{\omega} \subset \Omega_0$. Une fonction réelle v dans Ω_0 est dite $\mathcal{S}_{\mathcal{B}}$-fonction si

1° v est bornée inférieurement localement dans Ω_0;

2° pour tout $\omega \in \mathcal{B}$, $v(x) \geq \overline{\int} v\, d\rho_x^\omega$ (x quelconque $\in \omega$) (intégrale supérieure de Radon).

THÉORÈME 1. — *La régularisée $\hat{v}(x)$, égale par définition à* $\liminf v$ *en x, vaut* $\sup \overline{\int} v\, d\rho_x^\omega$ *pour les $\omega \in \mathcal{B}$ contenant x et est hyperprincipale.*

Grâce à cela, ou par adaptation directe, on étend les propriétés *a*, *c*, *e*, *f* (I, n° 2) du cas particulier des $\bar{p}$-fonctions ([2]); de plus une suite croissante de $\mathcal{S}_{\mathcal{B}}$-fonctions tend vers une $\mathcal{S}_{\mathcal{B}}$-fonction.

On notera $\mathcal{S}^{\star}_{\mathcal{B}}$ ou $\bar{p}^{\star}$ une $\mathcal{S}_{\mathcal{B}}$ ou $\bar{p}$-fonction non partout infinie. On appellera *potentiel* une $\bar{p}^{\star}$-fonction $\geqq 0$ dont zéro est la plus grande p-minorante.

Théorème 2. — *L'enveloppe inférieure d'une famille de $\mathcal{S}_{\mathcal{B}}$-fonctions, bornées inférieurement localement, est une $\mathcal{S}_{\mathcal{B}}$-fonction.*

2. *$\mathcal{B}$-équivalence et $\mathcal{B}$-convergence.* — Considérons les fonctions réelles φ dans Ω_0, sommables $d\rho^{\omega}_{x}$ (x quelconque dans ω quelconque $\in \mathcal{B}$); φ_1 et φ_2 sont dites $\mathcal{B}$-équivalentes si $\int \varphi_1\, d\rho^{\omega}_{x} - \int \varphi_2\, d\rho^{\omega}_{x} = 0$. L'équivalence de deux $\bar{p}^{\star}$-fonctions équivaut à leur identité. On notera $\dot{\varphi}$ la classe d'équivalence d'une φ. En prenant comme écart le module de la différence des deux intégrales, on définit une famille d'écarts déterminant une structure uniforme $\mathcal{U}_{\mathcal{B}}$ sur les φ et les $\dot{\varphi}$, d'où des notions correspondantes de $\mathcal{B}$-convergence et fonction $\mathcal{B}$-limite (inspirées d'une remarque inédite de H. Cartan dans la théorie classique).

La limite d'un ordonné filtrant croissant de $\bar{p}^{\star}$-fonctions est $+\infty$ ou bien une $\bar{p}^{\star}$-fonction, qui est $\mathcal{B}$-limite selon le filtre des sections.

S'il existe un potentiel > 0, toute $\bar{p}^{\star}$-fonction > 0 est limite ponctuelle et $\mathcal{B}$-limite d'une suite croissante de potentiels.

Définitions. — Un ouvert $\delta \subset \bar{\delta} \subset \Omega_0$ est dit complètement déterminant (c. d.) ou respectivement déterminant (d.) relativement à Ω_0, si toute $\bar{p}$-fonction v dans Ω_0 (respectivement toute $\bar{p}$-fonction $\geqq 0$ et localement bornée dans Ω_0), de plus principale dans δ est déterminée par ses valeurs hors de δ. Lorsque δ est régulier, cela équivaut à dire que $\int v\, d\rho^{\delta}_{x}$ soit la plus grande p-minorante de v dans δ.

Théorème 3. — *Si $\omega_0 \in \mathcal{B}$ est c. d. (resp. d.), toute $\mathcal{S}^{\star}_{\mathcal{B}}$-fonction (resp. $\geqq 0$) est sommable $d\rho^{\omega_0}_{x}$.*

Théorème 4. — *Si les domaines de $\mathcal{B}$ sont c. d. (resp. d.) :*

a. Toute $\mathcal{S}^{\star}_{\mathcal{B}}$-fonction (resp. $\geqq 0$) est $\mathcal{B}$-équivalente à sa régularisée (qui est $\bar{p}^{\star}$);

b. L'enveloppe inférieure d'une famille ordonnée filtrante décroissante de $\mathcal{S}^{\star}_{\mathcal{B}}$-fonctions localement bornées inférieurement (resp. $\geqq 0$) est aussi $\mathcal{B}$-limite selon le filtre des sections;

c. Soit une suite u_n de $\mathcal{S}^{\star}_{\mathcal{B}}$-fonctions localement bornées inférieurement (ou resp. $\geqq 0$) telles que $\int u_n\, d\rho^{\omega}_{x}$ admette quel que soit $\omega \in \mathcal{B}$ une fonction limite localement bornée dans ω (donc principale). Alors $\liminf_{n\,\infty} u_n$ *est une $\mathcal{S}^{\star}_{\mathcal{B}}$-fonction qui est $\mathcal{B}$-limite de u_n.*

Cet énoncé (*c*) servira à démontrer la compacité du théorème 6.

3. *Représentation intégrale des fonctions principales et hyperprincipales* > 0

dans Ω. — On remplacera l'axiome III par l'axiome plus fort suivant (qui avec I et II entraîne III) :

AXIOME III′. — *Dans tout domaine* δ, *les p-fonctions* $u > 0$ *égales à* 1 *en* x_0 *quelconque* $\in \delta$ *sont également continues en* x_0.

Alors pour les p-fonctions > 0 la structure $\mathcal{U}_{\mathcal{B}}$ est identique à celle $\mathcal{U}$ de la convergence uniforme sur tout compact.

Considérons l'espace vectoriel topologique ordonné $\mathfrak{T}$ des fonctions-différences de deux p-fonctions $\geqq 0$, muni de $\mathcal{U}_{\mathcal{B}}$ ou $\mathcal{U}$ et ordonné par l'inégalité des fonctions. On sait qu'il est complètement réticulé.

THÉORÈME 5. — *Grâce à* III′, *l'ensemble* $\mathfrak{T}^+_{x_0}$ *des p-fonctions* > 0 *égales à* 1 *en* x_0 *est compact et admet donc au plus une représentation intégrale de Choquet* ([3]) *au moyen de ses éléments extrémaux. Si* Ω *est dénombrable à l'infini,* $\mathfrak{T}^+_{x_0}$ *est métrisable et la représentation existe.*

Afin d'étudier les $\overline{p}^\star$-fonctions, on supposera Ω de base dénombrable et l'on ajoutera à I, II et III′ l'axiome suivant :

AXIOME IV. — *Il existe une base de domaines réguliers déterminants.*

On en déduit une base dénombrable $\mathcal{B}_0$ de tels domaines.

Introduisons l'espace vectoriel $\mathcal{E}$ des classes de $\mathcal{B}_0$-équivalence des fonctions-différences de deux $\overline{p}^\star$-fonctions $\geqq 0$, muni de la structure $\mathcal{U}_{\mathcal{B}_0}$. Soit $\mathcal{E}^+$ l'ensemble des classes d'équivalence des $\overline{p}^\star$-fonctions $\geqq 0$ identifiées à ces fonctions. On ordonne, et il y a compatibilité avec les autres structures, selon $\succ$ en prenant $\mathcal{E}^+$ comme cône des éléments $\succ 0$. Ces notions sont indépendantes de $\mathcal{B}_0$ à un isomorphisme près.

THÉORÈME 6. — $\mathcal{E}$ *est complètement réticulé. L'ensemble* $\mathcal{E}^+_{x_0,\omega_0}$ *des* $\overline{p}$-*fonctions* $\geqq 0$ *satisfaisant à* $\int v\, d\rho^{\omega_0}_{x_0} = 1$ (*pour* x_0 *fixé dans* ω_0 *fixé* $\in \mathcal{B}_0$) *est métrisable et compact.*

Donc $\mathcal{E}^+_{x_0,\omega_0}$ admet une représentation intégrale unique de Choquet au moyen des éléments extrémaux; ce sont, soit ceux de $\mathfrak{T}^+_{x_0}$, soit ceux des potentiels extrémaux et ils appartiennent à l'adhérence de l'ensemble de ces derniers s'il existe au moins un potentiel > 0.

On étend alors comme suit la représentation classique de Riesz-Martin :

Si w est l'élément général de $\mathcal{E}^+_{x_0,\omega_0}$, toute fonction v de cet ensemble s'exprime selon

$$v(x) = \int w(x)\, d\mu^1_v(w) + \int w(x)\, d\mu^2_v(w),$$

où μ^1_v, μ^2_v sont des mesures $\geqq 0$ de Radon sur $\mathcal{E}^+_{x_0,\omega_0}$, ne dépendant que de v (et non de x) et uniques sous la condition de ne charger respectivemeut que l'ensemble des potentiels extrémaux et celui des fonctions principales extrémales > 0 (éléments extrémaux de $\mathfrak{T}^+_{x_0}$). Par proportionnalité sur v et les μ, on passe à la représentation d'une $\overline{p}^\star$-fonction $\geqq 0$ quelconque.

(1) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1688.

(2) Mais on ne peut étendre la démonstration du caractère local ni du critère suivant utile plus loin : soit $v > -\infty$, s. c. i.; on suppose que pour chaque x, il existe dans tout voisinage un domaine régulier ω contenant x pour lequel $v(x) \geq \int v \, d\rho_x^\omega$. Alors v est hyperprincipale.

(3) CHOQUET, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 555 et 699.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur la prévision linéaire d'un processus vectoriel à densité spectrale non bornée.* Note de (*) M. **Pesi Masani**, transmise par M. Joseph Kampé de Fériet.

Nous étendons quelques-uns des résultats donnés dans les Notes (5) et (6) par N. Wiener et l'auteur à des processus stochastiques vectoriels stationnaires, ayant des densités spectrales non bornées. Ceci repose sur une extension au cas vectoriel du théorème de Kolmogorov (2) sur des processus scalaires minimaux donnés dans notre Note précédente (3).

1. Nous conservons les notations et la terminologie des Notes précédentes (4), (5), (6) et (3), notées I, A, B, C respectivement dans la suite. Afin d'obtenir la fonction génératrice $\mathbf{\Phi}$ pour un processus $(\mathbf{f}_n)_{-\infty}^{+\infty}$ régulier, minimal et de rang maximal (défini dans C), nous devons faire les hypothèses suivantes sur la densité spectrale $\mathbf{F}'$:

1.1 HYPOTHÈSES. — *(i)* $\mathbf{F}'^{-1} \in L_1$; *(ii)* $\lambda(e^{i\theta})$, $\mu(e^{i\theta})$, *étant les valeurs caractéristiques minima et maxima de* $\mathbf{F}'(e^{i\theta})$, $0 \leq \theta \leq 2\pi$, *la fonction* $\mu/\lambda \in L_1$.

Cette hypothèse est préférable à A(3.1); elle est satisfaite, par exemple, lorsque $\mathbf{F}'$ et $\mathbf{F}'^{-1} \in L_2$. Soit

$$(1.2)\qquad \begin{cases} \mathbf{F}'_1(e^{i\theta}) = \frac{1}{2}\{\lambda(e^{i\theta}) + \mu(e^{i\theta})\}, \\ \mathbf{M}(e^{i\theta}) = \frac{1}{\mathbf{F}'_1(e^{i\theta})}\mathbf{F}'(e^{i\theta}) - \mathbf{I}, \quad \text{p. p.} \end{cases}$$

Alors, on a évidemment, *cf.* (1.1)(*ii*),

$$(1.3)\qquad \mathbf{F}'(e^{i\theta}) = \mathbf{F}_1(e^{i\theta})\{\mathbf{I} + \mathbf{M}(e^{i\theta})\}, \quad \text{p. p.},$$

$$(1.4)\qquad |\mathbf{M}(e^{i\theta})|_B \leq \frac{\mu(e^{i\theta}) - \lambda(e^{i\theta})}{\mu(e^{i\theta}) + \lambda(e^{i\theta})} \begin{cases} \leq 1, & 0 \leq \theta \leq 2\pi, \\ < 1, & \text{p. p.}, \end{cases}$$

où l'indice B se réfère à la norme de Banach.

Évidemment, $\mathbf{I} + \mathbf{M} \in L_\infty$ et par (1.1)(*ii*), $(\mathbf{I} + \mathbf{M})^{-1} \in L_1$. D'après (C, 5), $\mathbf{I} + \mathbf{M}$ est donc la densité spectrale d'un processus vectoriel, régulier, minimal et de rang maximal. De même, $\mathbf{F}'_1$ est la densité spectrale d'un processus scalaire régulier de rang maximal. Donc, d'après (C, 4), si $\mathbf{\Phi}$, $\tilde{\mathbf{\Phi}}$, $\mathbf{\Phi}_1$ sont les fonctions génératrices des processus ayant les densités spectrales $\mathbf{F}'$, $\mathbf{I} + \mathbf{M}$, $\mathbf{F}'_1$,

on a

$$(1.5)\qquad -\Phi^{-1},\quad \tilde{\Phi}^{-1},\quad \frac{1}{\Phi_1}\in L_2^{0+}.$$

D'après (1.3) et le théorème d'unicité B(4.7)

$$(1.6)\qquad \Phi = \Phi_1\tilde{\Phi}.$$

Donc si G, $\tilde{G}$ sont les matrices d'erreur à délai 1 des deux premiers processus, et $\mathfrak{g}$ est la fonction d'innovation du troisième, on a $G = |\mathfrak{g}|\tilde{G}^2$.

Mais la fonction génératrice d'un P. S. scalaire peut s'obtenir par factorisation optimale de sa densité spectrale, *cf.* également Doob [1], (chap. XII, § 4). D'après (1.6) nous nous bornerons à trouver la fonction géneratrice $\tilde{\Phi}$ du processus ayant la densité spectrale $I+M$. Nous donnons maintenant un algorithme qui accomplit ceci, en employant l'opérateur $\mathfrak{P}$ défini par A(4.2).

2. Puisque d'après (1.5) $\tilde{\Phi}^{-1}\in L_2^{0+}$, notre démonstration de B(4.4) (dans laquelle nous avons délibérément écrit L_2 à la place de L_∞) reste valable. I étant l'opérateur identique, nous avons donc

$$(2.1)\qquad (\mathfrak{T}+\mathfrak{P})(\tilde{G}\tilde{\Phi}^{-1}) = I.$$

Nous nous proposons maintenant de montrer que $\tilde{G}\tilde{\Phi}^{-1}$ est encore exprimable par la série B(4.5), bien que $|\mathfrak{P}|_B$ puisse être égale à 1, et que $\mathfrak{T}+\mathfrak{P}$ puisse ne pas avoir d'inverse.

Nous employons d'abord (1.4) et le fait qu'une fonction non nulle de L_2^{0+}, ne peut être nulle presque nulle part, pour montrer que $\mathfrak{P}$ est un opérateur de contraction sur L_2^{0+}, c'est-à-dire que

$$0\neq\Psi\in L_2^{0+}\quad\text{entraîne}\quad \|\mathfrak{P}\Psi\| < \|\Psi\|.$$

Il s'ensuit que $\mathfrak{T}+\mathfrak{P}$ est biunivoque de L_2 dans (mais non nécessairement sur) lui-même. Nous montrons ensuite que $\mathfrak{P}$ est *hermitien* sur L_2^+, c'est-à-dire que

$$((\mathfrak{P}\Phi,\Psi)) = ((\Phi,\mathfrak{P}\Psi)),\qquad \Phi,\Psi\in L_2^+.$$

Ces propriétés entraînent que $\mathfrak{P}^n\to 0$ *fortement* dans L_2 lorsque $n\to\infty$, c'est-à-dire que

$$\lim_{n\to\infty}\|\mathfrak{P}^n\Psi\| = 0,\qquad\text{pour tout }\Psi\in L_2.$$

Puisque, d'après (2.1) I appartient au contre-domaine de $\mathfrak{T}+\mathfrak{P}$ nous pouvons montrer que

$$\sqrt{\tilde{G}}\,\Phi^{-1} = \lim_{\Xi\to\infty}\sum_{k=0}^{\infty}(-1)^k\mathfrak{P}^k(I) = I - M_+ + (M_+M)_+ - \{(M_+M)_+M\}_+ - \ldots,$$

la convergence étant selon la norme A(1.4) de L_2.

A partir d'ici la solution peut s'effectuer presque mot pour mot comme

dans B. Ainsi nous pouvons obtenir $\tilde{\Phi}$ et $\tilde{G}$ à partir de $\mathbf{I}+\mathbf{M}$. D'après les remarques de la fin de la partie précédente nous obtenons, à partir de celles-ci, les quantités correspondantes Φ et G de notre P. S. $(\mathbf{f}_n)_{-\infty}^{\infty}$ de départ, si celui-ci satisfait à (1.1). Ainsi, pour un tel processus nous pouvons obtenir la fonction génératrice Φ, la matrice d'erreur G et la fonction $Y_\nu \in L_{2,F}$ qui correspond au préviseur $\hat{\mathbf{f}}_\nu$ à partir des matrices de covariance Γ_k. Comme nous l'avons remarqué à la fin de C, $Y_\nu \in L_1$.

Nous ne pouvons pas dire si, avec l'hypothèse 2.1, le préviseur $\hat{\mathbf{f}}_\nu$ est donné, comme dans A 3.2 (*b*), par la série du théorème 2.2 ci-dessous. En effet, les conditions précises d'existence de cette série pour $\hat{\mathbf{f}}_\nu$ sont inconnues, même pour $q=1$. La condition de A(3.1) est évidemment suffisante. Le théorème suivant permet de relâcher en partie cette condition.

THÉORÈME 2.2. — *Si* $F' \in L_\infty$ *et* $F'^{-1} \in L_1$, *alors*

$$\hat{\mathbf{f}}_\nu = (\mathbf{f}_\nu \mid \mathfrak{M}_0) = \sum_{k=0}^{\infty} E_{\nu k}\mathbf{f}_{-k},$$

où les $E_{\nu k}$ *sont comme dans* A(3.2)(*b*).

Démonstration. — Notre F' satisfait à (1.1) et nous pouvons appliquer les résultats de cette partie au P. S. ayant cette densité spectrale.

Puisque $F' \in L_\infty$, nous avons $\Phi, [e^{-\nu i\theta}\Phi]_{0+} \in L_2^{0+}$. D'autre part, d'après (C, 4) $\Phi^{-1} \in L_2^{0+}$. Donc la fonction Y_ν de A (2.9) est dans L_2 (et non seulement dans L_1).

Puisque $E_{\nu k}$ est son $k^{\text{ième}}$ coefficient de Fourier (*cf.* fin de C),

$$(1) \qquad \lim_{n\to\infty}\sum_{k=0}^{n} E_{\nu k}\, e^{ki\theta} = Y_\nu(e^{i\theta}),$$

selon la norme A(1.4) de L_2. Mais puisque $F' \in L_\infty$, il s'ensuit que (1) sera valable pour la norme A(2.3) de $L_{2,F}$. Notre théorème d'isomorphisme A(2.4) montre alors que $\lim_{n\to\infty}\sum_{k=0}^{n} E_{\nu k}\mathbf{f}_{-k} = \hat{\mathbf{f}}_\nu$.

Ces résultats seront développés dans un autre périodique.

(*) Séance du 14 avril 1958.

(1) J. L. DOOB, *Stochastic Processes*, New York, 1953.
(2) A. KOLMOGOROV, *Bull. Math. Univ.*, Moscou, 2, n° 6, 1941, 40 pages.
(3) P. MASANI, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2215.
(4) N. WIENER et P. MASANI, *Acta Math.*, 98, 1957, p. 111-150.
(5) N. WIENER et P. MASANI, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1492.
(6) N. WIENER et P. MASANI, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1655.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Observations à propos du pendule dit paraconique.* Note (*) de M. **Jean Goguel**, présentée par M. Albert Caquot.

Le pendule paraconique est un pendule reposant par une surface sphérique (bille) sur un plan horizontal, et qui peut par conséquent osciller dans un azimuth quelconque. Pour un appareil assez lourd, dont le support, suspendu aux poutres du plafond, est relativement souple, l'entraînement du support joue certainement un rôle sensible. Le support étant anisotrope, la modification de la période du pendule résultant de l'entraînement du support n'est pas la même suivant les différents azimuths. Il est vraisemblable que la direction suivant laquelle la période est la plus longue, que nous désignerons par L, est perpendiculaire à la direction de période minimum R. Le pendule étant lâché dans un azimuth différent de L ou R, il oscille d'abord dans un plan. Les composantes de son mouvement périodique suivant les directions L et R acquièrent progressivement un léger déphasage, si bien que le mouvement devient elliptique (ellipse de Lissajou), l'ellipse s'élargissant progressivement. Mais on sait que, dans le mouvement d'un pendule elliptique, le grand axe de l'ellipse tourne dans le même sens que le pendule, avec une vitesse angulaire proportionnelle à l'aire de l'ellipse. Il en résulte que le grand axe de l'ellipse va se rapprocher de la direction L, avec une vitesse progressivement croissante. Pour une expérience de durée déterminée (14 mn par exemple) le déplacement du plan moyen d'oscillation sera proportionnel au sinus du double de l'angle que fait celui-ci avec la direction L. Pour une durée différente, la rotation serait proportionnelle au carré de la durée. Elle est également proportionnelle au carré de l'amplitude. A ce déplacement se superpose le déplacement de Foucault, dans le sens des aiguilles d'une montre, à la vitesse d'un tour par 32 h environ. Le plan moyen d'oscillation retrouvera son azimuth primitif si, dans la durée de l'expérience, le déplacement dû au phénomène de Foucault est exactement inverse du déplacement du plan moyen analysé en premier lieu. Pour toute autre position du plan moyen d'oscillation, celui-ci se déplacera, et tendra à se rapprocher de la direction qui vient d'être définie. Ces phénomènes ressortent très nettement sur les calculs de moyennes. Pour les expériences prises individuellement, ils peuvent être masqués par des facteurs aléatoires tenant à diverses causes d'irrégularités, telles que les imperfections de la bille, les mouvements de l'air du laboratoire, etc.

Mais, de plus, les expériences enchaînées ont montré que la direction vers laquelle tend à se stabiliser le plan d'oscillation présente des variations qui restent cohérentes au cours de plusieurs expériences enchaînées. Les courbes indiquant cette variation donnent, à première vue, l'impression

d'une assez grande irrégularité (même si l'on admettait, que des phénomènes d'origine inconnue, dégagés à la suite d'une analyse harmonique, interviennent, il n'en reste pas moins que des perturbations irrégulières notables s'y superposent).

L'analyse qui précède montrant que l'élasticité du support intervient pour déterminer l'azimuth suivant lequel tend à se stabiliser le plan moyen d'oscillation du pendule, il y a lieu de rechercher dans quelle mesure les variations de ces caractéristiques élastiques peuvent contribuer à expliquer les variations de cet azimuth. Un bâtiment est très loin de constituer un corps parfaitement élastique; certains matériaux de remplissage peuvent participer ou non aux vibrations, suivant que les éléments de construction voisins sont ou non en tension. Il est donc vraisemblable que le comportement élastique de la construction doit dépendre des charges supportées et des variations thermiques. Les entraînements du support suivant les différentes directions doivent donc varier légèrement suivant les moments de la journée. Nous pensons que l'étude du comportement élastique du bâtiment dans lequel est installé le pendule est nécessaire avant que l'on puisse tirer aucune conclusion quant à l'explication des variations d'azimuth du plan d'oscillation.

Cet entraînement correspond à une vibration de très faible amplitude du bâtiment, mais on ne peut pas exclure que d'autres vibrations de fréquence analogue, engendrées par des causes extérieures fortuites, ne puissent, par des phénomènes de résonance, influencer le mouvement du pendule. On peut songer, par exemple, à l'effet du vent dans les arbres, qui est susceptible de produire des fréquences du même ordre (il faudrait peut-être suspecter plutôt les vents moyens, agitant les branches avec une période voisine de la seconde, que les grandes rafales qui agitent les arbres tout entiers avec une période plus longue).

Sans qu'il nous soit possible d'entreprendre une étude détaillée des facteurs qui peuvent modifier le comportement élastique du bâtiment, ou engendrer des vibrations à la fréquence critique, il nous semble qu'il faut s'attendre à ce que ces facteurs soient soumis à un rythme journalier très marqué, correspondant d'une part à l'activité humaine dans le bâtiment, et d'autre part au cycle thermique journalier. Mais ces facteurs sont sans doute loin d'être régulièrement périodiques; l'amplitude des variations journalières doit changer notablement, par périodes irrégulières, selon les phénomènes météorologiques ou les conditions de fonctionnement des presses ou des machines susceptibles de produire des vibrations dans le voisinage. Dans ces conditions, l'analyse harmonique appliquée à une période d'un mois doit faire apparaître une amplitude notable, non seulement pour la fréquence diurne, mais également pour des fréquences voisines, allant par exemple de 23 à 25 h. Cette dernière période a été mise

en évidence par une analyse harmonique, avec une amplitude analogue à celle de la période de 24 h. Les considérations qui précèdent conduisent à penser que l'on trouverait une amplitude du même ordre pour une période de 23 h. Plus généralement, l'analyse harmonique doit donner des amplitudes notables pour toutes les fréquences comprises, pour fixer les idées, entre 23 et 25 h.

Il y aurait donc lieu, avant de pouvoir tirer une conclusion de ces expériences, d'élucider le rôle de l'entraînement du support dans les observations effectuées.

Observations de M. **Albert Caquot.**

Il est certain que le mouvement du pendule est sensible aux variations thermiques transmises au support, ainsi qu'à l'élasticité de l'appui, en général à toute irrégularité du milieu.

Pour obtenir la grande précision nécessaire afin d'analyser le mouvement, il serait indispensable d'exécuter des expériences, à température constante et mises à l'abri de tout mouvement de l'air ambiant, la suspension étant liée à un ensemble très rigide et possédant l'isotropie de révolution.

(*) Séance du 9 avril 1958.

ASTRONOMIE INSTRUMENTALE. — *Sur des spectres de nébuleuses obtenus par photographie électronique.* Note (*) de MM. **André Lallemand, Maurice Duchesne, Charles Fehrenbach, Gérard Wlérick,** M[lles] **Marguerite Chopinet** et **Renée Augarde,** présentée par M. André Danjon.

Résultats obtenus à l'Observatoire de Haute-Provence avec le télescope de 120 cm équipé d'une caméra électronique. Des spectres de la nébuleuse d'Orion, de la nébuleuse planétaire NGC 2392 et des nébuleuses extragalactiques NGC 3627 et 4631 ont été obtenus avec des temps de pose allant de 2 à 15 m. La qualité des spectres a été grandement améliorée avec un blindage magnétique.

Nous utilisons depuis deux ans la photographie électronique pour obtenir des spectres d'astres faibles. Nous résumons ici les résultats acquis sur des nébuleuses au cours de ces recherches. La caméra électronique utilisée a déjà été décrite [1]. Les observations ont été faites à l'Observatoire de Haute-Provence avec le télescope de 120 cm. La résolution du spectrographe a été améliorée. En 1956, un objectif de 100 mm de distance focale était associé à un réseau à transmission de 600 traits au millimètre, la dispersion était de 170 Å/mm, la caméra électronique avait un grandis-

sement égal à 1,1. En 1958, nous avons utilisé un nouvel objectif donnant un spectre au point entre 4 400 et 7 000 Å (distance focale de l'objectif 120 mm, ouverture 1/2,4, dispersion 280 Å/mm avec le réseau de 300 traits au millimètre utilisé, grandissement électronique 0,7). On peut remplacer facilement la plaque photographique du spectrographe par la photocathode de la caméra électronique. Un collimateur auxiliaire permet cette substitution à 50 μ près.

Nous avons obtenu en 1956 des spectres de la nébuleuse d'Orion en 2 mn avec une dispersion de 170 Å/mm (*fig.* 1). La comparaison de ces résultats avec ceux publiés par ailleurs, notamment les résultats de Dufay et Tcheng Mao-Lin obtenus avec le même télescope ([2]), montre que la caméra électronique donne un gain de 100 sur les temps de pose (comparaison des plaques Kodak 103 aO avec de bonnes cellules).

L'examen de ces premiers clichés et de ceux de spectres stellaires nous avait montré que l'image électronique était fortement altérée par le champ magnétique régnant dans la coupole. Au cours d'une pose de 1 h, le déplacement de la caméra dans le champ magnétique produit un élargissement de 120 μ dans le sens de la dispersion. Il était essentiel de corriger ce défaut qui rendait flou tous les clichés exécutés avec des temps de pose supérieurs à quelques minutes. M. Louis Néel, assisté de Michel Toitot a bien voulu étudier ce problème; après avoir effectué les mesures du champ magnétique dans la coupole, il a fait réaliser par son laboratoire de Magnétisme du Navire à Grenoble un blindage à grande perméabilité s'adaptant à la caméra. Le facteur de réduction est voisin de 37. Nous avons constaté un déplacement de quelques microns seulement après une pose de 90 mn. Ce petit résidu n'est plus nuisible lorsqu'on prend les précautions habituelles, en particulier si l'on fait la pose du spectre de comparaison avant et après le spectre stellaire. Nous avons obtenu dans ces conditions un certain nombre de spectres.

1° Le spectre de la nébuleuse planétaire NGC 2392 (*fig.* 2) a été obtenu en 8 mn de pose dans des conditions de pointage difficiles, la pose effective peut être évaluée à 5 m. La fente était ouverte à 50 μ (soit 14 μ sur la plaque électronique). On observe le spectre sensiblement continu de l'étoile centrale et les raies 4 686 de HeII, H_β, 4 959 et 5 007 de [O III], H_α et 6 584 de [NII]. La raie 5 577 de [OI] du ciel nocturne apparaît sur toute la hauteur du spectre.

2° Le spectre de la nébuleuse extragalactique NGC 3 627, M 66 (*fig.* 3) a été obtenu en 10 m de pose (fente de 100 μ, 28 μ sur la plaque). On observe facilement de nombreuses raies d'absorption qui permettent de définir le type spectral global de cette région. La position de la raie H_β, comparée à celle du cliché 1, montre un déplacement de 30 μ correspondant à la vitesse radiale de cette nébuleuse. On observe la

raie 5 577 du ciel nocturne; sur le cliché original on aperçoit aussi les raies 5 893 de NaI et 6 300 de [OI] du ciel nocturne.

3° Nous avons obtenu deux clichés de deux régions de la nébuleuse extragalactique NGC 4631 du type Sc sensiblement vue par la tranche. Dans cette nébuleuse, assez peu lumineuse, existent des condensations qui sont probablement des associations stellaires noyées dans des nébuleuses à émission analogues à celle d'Orion. Nous avons posé 15 m sur deux condensations et nous avons obtenu le spectre de deux de ces nébuleuses isolées par la fente du spectrographe dans la nébuleuse extragalactique. La figure 4 montre très fortement les raies H_β, 4 959 et 5 007 de [OIII], la raie du ciel nocturne 5 577. Sur les clichés originaux, on observe aussi les raies 5 893 de NaI et 6 300 de [OI] du ciel nocturne et H_α de la nébuleuse. On remarquera que les trois raies fortes sont déplacées vers les grandes longueurs d'ondes par rapport aux raies homologues de la nébuleuse planétaire galactique. Ce déplacement correspond à une vitesse radiale de 700 km/s.

Ces résultats permettent les remarques suivantes : pour la spectrographie des sources étendues, telles les nébuleuses extragalactiques, c'est la brillance de l'objet qui détermine le temps de pose, aussi longtemps que les dimensions de l'objet sont supérieures à la largeur de la fente; le temps de pose n'augmente guère pour des astres de plus en plus éloignés. Il semble qu'avec notre dispositif dont la dispersion est analogue à celle utilisée aux observatoires du Mont Palomar, du Mont Wilson et de Lick ([3]), nous n'ayons aucun avantage à poser beaucoup plus d'une demi-heure; au-delà le spectre du ciel nocturne deviendrait gênant. Il s'agit d'une limitation d'ordre physique qu'aucun récepteur ne pourra vaincre dans les conditions indiquées. La mesure des vitesses radiales des nébuleuses extragalactiques lointaines pourra néanmoins être faite, dans un certain nombre de cas, à l'aide des raies d'émission analogues à celle que nous avons observées et aussi avec le doublet 3727 de [OII]. En effet, si l'on augmente la dispersion, l'intensité des raies d'émission reste inchangée tandis que celle du fond continu du ciel nocturne et des étoiles faibles diminue. Les temps de pose de la photographie classique déjà trop élevés ne permettraient pas ces recherches, mais elles sont parfaitement possibles avec la photographie électronique.

(*) Séance du 14 avril 1958.

([1]) A. Lallemand et M. Duchesne, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 335; 240, 1955, p. 1329; 242, 1956, p. 2624.

([2]) Tcheng Mao-Lin et J. Dufay, *Ann. Astrophys.*, nos 3-4, 1944, p. 143.

([3]) *Astron. J.*, 61, 1956, p. 97.

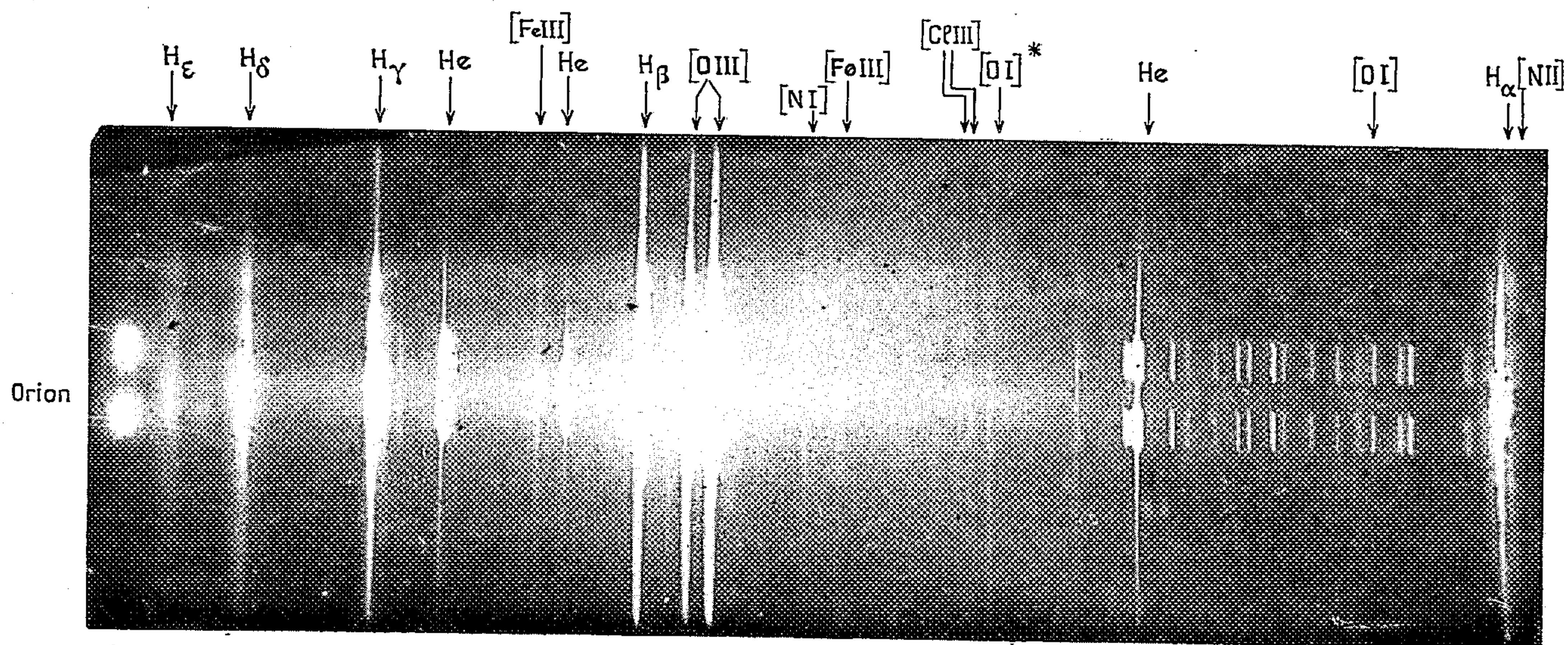


fig. 1

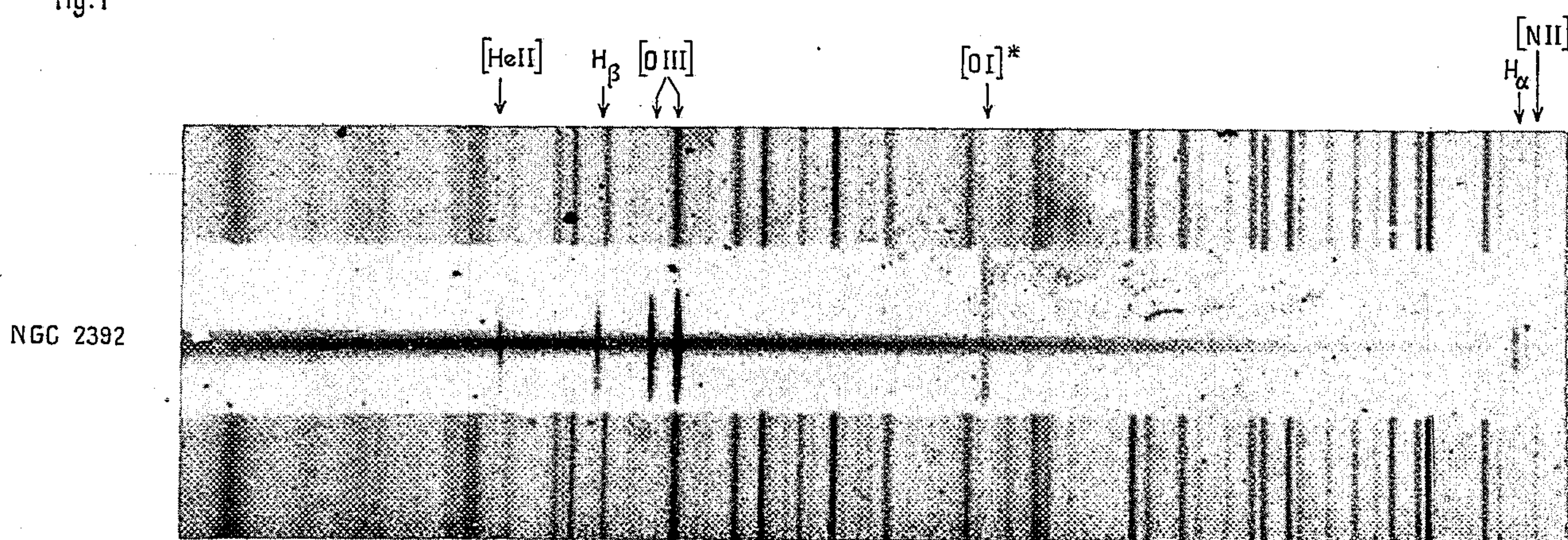


fig. 2

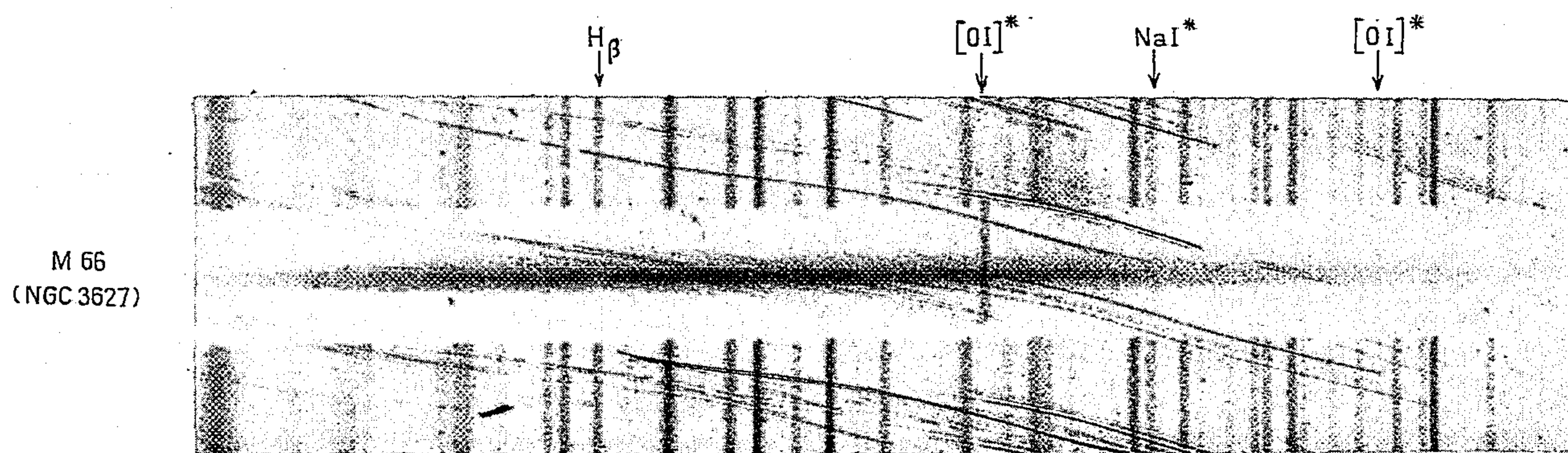


fig. 3

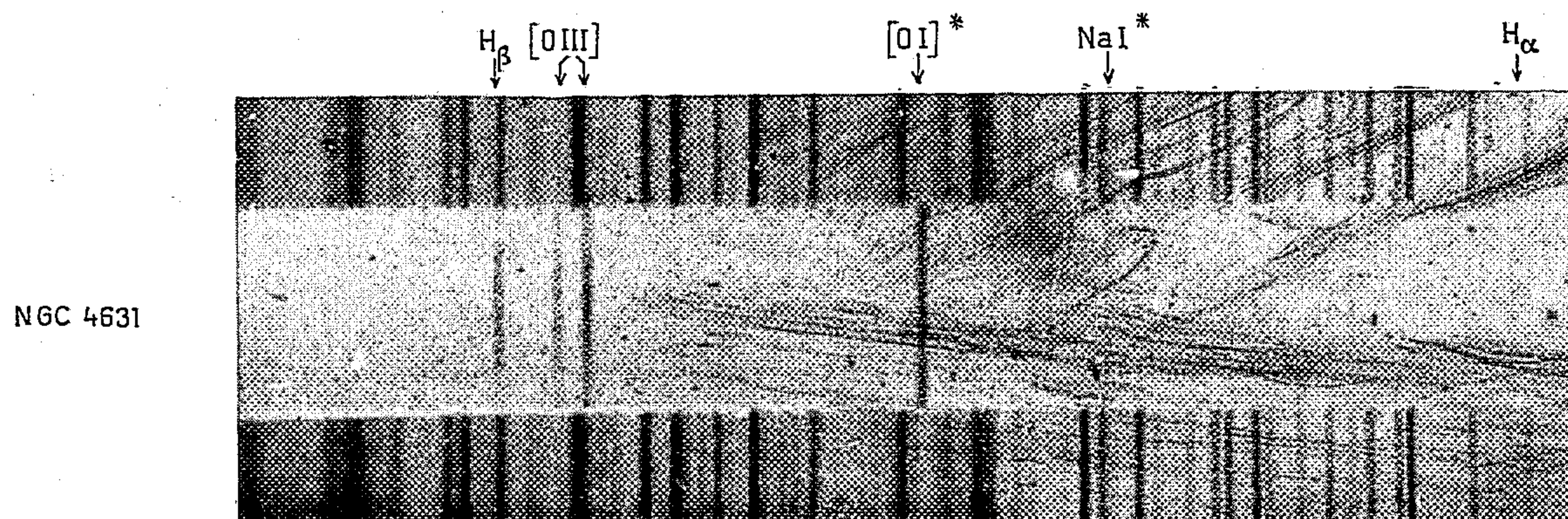


fig. 4

* = *émis par le ciel nocturne*

PHYSIQUE SOLAIRE. — *Un polarimètre photoélectrique très sensible pour l'étude du Soleil.* Note de M. **Audouin Dollfus**, présentée par M. André Danjon.

Depuis 1951 j'ai perfectionné par étapes successives un instrument qui permet de réaliser sur les flux lumineux intenses des mesures de polarisation de très grande sensibilité. Ce travail complète des recherches déjà entreprises dans ce sens par B. Lyot (1).

Principe. — On considère le flux de lumière partiellement polarisée comme constitué par deux flux, l'un de lumière naturelle I, l'autre de lumière complètement polarisée *i*. La lumière traverse un prisme biréfringent qui donne deux faisceaux, recueillis par deux cellules. Un modulateur envoie la composante *i* alternativement sur chaque cellule, produisant un courant ensuite amplifié et redressé en synchronisme avec la modulation; la composante I, non affectée, produit deux courants photoélectriques semblables qui se détruisent. Un compensateur de polarisation permet d'annuler la composante *i* afin de réaliser une méthode de zéro.

Compensateurs. — 1° Un premier compensateur a pour but d'annuler les fortes polarisations partielles, ainsi que la polarisation instrumentale, pour toutes les inclinaisons des pinceaux constituant le faisceau incident. Il comprend deux lames très minces, inclinables d'angles égaux et symétriques par rapport à l'axe du faisceau (2). 2° Un second compensateur permet de produire des polarisations très petites. Il est constitué par deux lames formant un dièdre symétrique par rapport au plan normal au faisceau, produisant une polarisation constante P_0 voisine de 1/1 000e. L'arête peut être tournée d'un angle α par rapport à la direction de la vibration à compenser. Il produit la polarisation $P = P_0 \cos 2\alpha$.

Modulateur. — Pour dévier le plan de polarisation alternativement de 45° dans chaque sens, j'ai adapté le dispositif déjà employé par Lyot (1) : le faisceau traverse la périphérie d'un disque transparent actionné par un petit moteur, portant sur chaque moitié deux cellophanes demi-onde superposées.

La proportion du flux *i* effectivement modulé atteint, pour l'ensemble du spectre visible, 0,92. Il faut réduire très soigneusement la modulation parasite produite sur le flux I en collant les cellophanes entre des glaces optiquement planes, maintenues parallèles par une jante, et portées par un moyeu avec touches de centrage. Les combinaisons optiques associées projettent l'image du disque sur les cellules. La modulation parasite peut être maintenue de la sorte inférieure au millième du flux I.

Cellules. — J'ai utilisé des cellules à vide sans multiplicateurs, plus faciles à sélectionner que les cellules à dynodes. La cathode de l'une est connectée avec l'anode de l'autre (*fig.* 1). Avec les cellules au Cs/Sb mises à ma disposition

par M. Lallemand la sensibilité atteint 110 μA/lm, le circuit GAP est isolé avec une résistance supérieure à $10^{14}\,\Omega$ et une capacité de quelques centimètres.

Amplificateur. — Au point G la tension modulée est proportionnelle à la valeur R de la résistance d'isolement, et les fluctuations engendrées dans le circuit par le mouvement des électrons sont proportionnelles à $\sqrt{R}$. Signal et fluctuations sont fortement réduites par la dérivation d'impédance $RC\omega$ que représente la capacité du circuit GAP. A la sortie S du premier étage les courants sont amplifiés mais le tube ajoute des fluctuations produites par

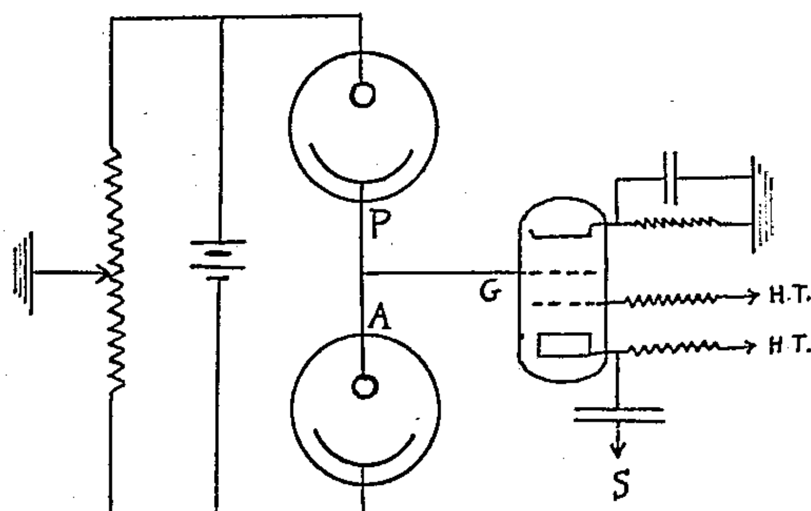


Fig. 1.

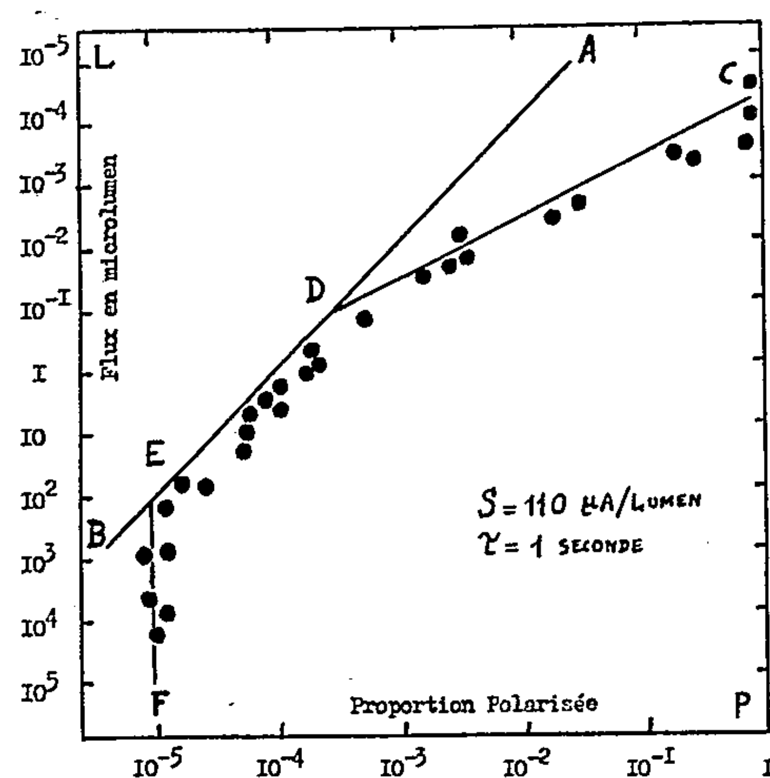


Fig. 2.

l'émission de son filament, non réduites par la dérivation $RC\omega$. Des lampes électromètres auraient permis l'emploi de résistances d'isolement supérieures à $10^{14}\,\Omega$, mais leurs faibles amplifications laissaient prédominantes les fluctuations de l'émission. J'ai obtenu des résultats meilleurs avec des penthodes 6.J.7 à tube de verre. Les potentiels de plaque et d'écran sont portés à des valeurs faibles, afin de réduire les courants ioniques et électroniques recueillis par la grille, ainsi que les fluctuations qu'ils produisent. Le gain reste voisin de 12. Les fluctuations observées correspondent à celles que donnerait le mouvement brownien dans une résistance d'entrée privée de défauts dont la valeur généralement supérieure à $5.10^{11}\,\Omega$ atteint $10^{13}\,\Omega$ lorsque le tube 6.J.7 est très soigneusement sélectionné; elles permettent de déceler, en 1 s d'observation, un flux polarisé i compris entre 10^{-4} et 10^{-5} μlm seulement.

L'amplificateur qui suit contient quatre tubes couplés par capacités et résistances, il est suivi du redresseur mécanique synchronisé avec la modulation, et il alimente un microampèremètre ou un fluxmètre intégrateur.

Sensibilité. — La sensibilité que donnerait un instrument parfait serait limitée par les fluctuations du courant produit par la lumière. Si L est le flux, S la sensibilité de la cellule, e la charge de l'électron, la lumière produit $L.S/e$

électrons par seconde et ce nombre fluctue comme $\sqrt{L.S/e}$. La plus petite proportion de lumière polarisée décelable en 1 s serait $P = K/\sqrt{L.S/e}$, K étant un facteur voisin de 3, et elle est indiquée sur la figure 2 par la droite AB. Les points portés sur le graphique représentent les mesures réalisées avec une durée de lecture de 1 s; entre D et E, pour les flux compris entre 10^{-1} et 10^{+3} μ lm, les résultats sont très proches de la valeur calculée. Pour les flux plus faibles les fluctuations f dues à l'amplificateur limitent la sensibilité à la valeur $K.f/(L.S/e)$ figurée par la droite CD. Pour les flux plus élevés que 10^{+3} μ lm la modulation parasite introduit des fluctuations proportionnelles au courant et donne pour 1 s un seuil EF voisin du cent millième. Cette très grande sensibilité est encore accrue lorsqu'on intègre le courant pendant un temps plus long.

Applications. — Au laboratoire, l'instrument a permis de comparer des polarisations aussi faibles que quelques millionnièmes, et de déceler des rotations de plan de polarisation de quelques secondes d'arc seulement. Les corps transparents interposés entre un polariseur et une lame quart d'onde montrent, sous l'effet de légères pressions, déformations minimes ou inégalités thermiques, des biréfringences produisant des différences de marche aussi faibles que quelques millièmes de millimicron.

Au cours de vols en ballon je l'ai utilisé pour mesurer la vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère ([3]).

Sur le soleil il m'a déjà permis d'observer sans éclipse la lumière diffusée par les électrons de la couronne solaire, de mesurer la polarisation de la lumière de la photosphère et de mettre en évidence une polarisation de la lumière des taches solaires.

(1) B. Lyot, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 137.
(2) A. Dollfus, *Thèse*, Suppléments *Ann. Astroph.*, 1956, p. 23.
(3) A. Dollfus, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 954.

COMÈTES. — *Polarisation de la comète* Mrkos (1957 *d*).

Note de Mme **Marie-Thérèse Martel**, présentée par M. André Danjon.

La polarisation du noyau décroît en fonction de l'angle de phase. Dans la queue les taux de polarisation varient suivant les aires mesurées, les plus élevés atteignent 32, 28, 24, 22 et 19% pour les observations effectuées les 22, 25, 26, 27 et 28 août.

La comète *Mrkos* (1957 *d*) a été photographiée chaque soir à l'Observatoire de Haute-Provence du 18 au 29 août, à l'exception du 23 août, au moyen d'un polarimètre de type Öhman ([1]), monté au foyer Cassegrain du télescope de 80 cm (F = 1 228 cm).

Le dispositif d'observations utilisé restreint l'étude polarimétrique de la comète aux régions situées dans le voisinage immédiat du noyau, à moins de 3′ de celui-ci. Le champ photographié est généralement centré de telle façon que l'image cométaire n'en couvre que la moitié. Cette précaution permet de mettre en évidence l'apport de la lumière du ciel nocturne ou crépusculaire, superposé à celle de la comète elle-même. D'après la méthode déjà décrite (1), j'ai déterminé, chaque jour, le taux de polarisation P et *l'angle de position* θ du plan de polarisation, compté de 0 à 180° du Nord vers l'Est, sur de nombreuses aires circulaires de 8″ de diamètre chacune. Les mesures polarimétriques s'étendent jusqu'à une distance limite *d* pour chaque région spectrale mesurable dans la queue. Les résultats indiqués ici se rapportent aux observations effectuées entre les 22 et 28 août. Le tableau ci-après indique les conditions d'observations et rassemble les résultats polarimétriques du noyau et des régions observées dans la queue.

			Noyau			Chevelure et queue			
N° (*).	Date.	Domaine spectral (Å).	P (%).	θ.	φ.	P (%).	θ.	*n*.	*d*.
14...	22 août	6 200-6 600	Sur-exposé	–	60° 4	14 < P < 30	55° < θ < 82°	25	1′6
15...	» »	5 750-6 100	18	75°	60 4	7 < P < 32	49 < θ < 90	16	1′2
16...	» »	6 200-6 600	18	71	60 4	13 < P < 23	66 < θ < 77	7	1′3
17...	24 »	7 400-8 700	17	75	58 2	7 < P < 20	–	4	20″
18...	» »	6 700-8 700	17	73	58 2	Sous-exposées	–	–	–
19...	» »	6 700-8 700	17	73	58 2	»	–	–	–
23...	25 »	5 750-6 100	16	79	57 2	9 < P < 28	69 < θ < 87	24	2′7
25...	26 »	7 400-8 700	15	78	56 3	4 < P < 24	45 < θ < 83	18	1′
26...	» »	6 700-8 700	16	82	56 3	6 < P < 18	57 < θ < 86	9	1′
28...	27 »	6 000-6 600	14	79	55 5	7 < P < 21	65 < θ < 90	28	2′7
29...	» »	4 700-5 800	15	76	55 5	6 < P < 22	69 < θ < 90	22	2′5
30...	» »	3 500-5 000	13	81	55 5	9 < P < 16	62 < θ < 87	10	1′
32...	28 »	5 750-6 100	13	71	54 5	9 < P < 19	69 < θ < 88	7	1′

(*) 33 clichés de la comète *Mrkos* furent obtenus avec le polarimètre de type Öhman.

φ, angle de phase de la comète, calculé d'après l'éphéméride de Copenhague; *n*, nombre d'aires mesurées en dehors du noyau.

Polarisation du noyau. — Elle est identique dans les différents domaines spectraux observés à la même date.

La polarisation observée du 22 au 28 août varie en fonction de l'angle de phase de la comète. Les résultats ci-dessus semblent en parfait accord avec ceux trouvés par Blackwell et Willstrop (2) pour la polarisation de la comète Arend-Roland observée vers 4 530 Å. Dans la comète *Mrkos*, l'émission des raies du sodium sur le domaine spectral 5 750-6 100 Å et celle des bandes (2-0), (3-1) de la molécule CN (3), (4) sur les domaines

spectraux 6 700-8 700 et 7 400-8 700 Å ne modifient pas sensiblement la polarisation donnée par le spectre continu seul. L'intensité de ces émissions est faible par rapport à celle du continuum très intense sur l'ensemble des régions spectrales étudiées; elle correspond environ à 2 % de la lumière observée entre 5 750 et 6 100 Å et à moins de 1 % entre 7 400 et 8 700 Å sur les spectres obtenus aux mêmes dates à l'Observatoire de Haute-Provence (3), (4).

Les résultats des clichés 29 et 30 sont plus difficiles à interpréter, car à la lumière polarisée du spectre continu se superpose la lumière polarisée des bandes de C_2 et de CN.

Le plan de polarisation observé coïncide toujours pour le noyau avec la direction de la queue rectiligne de la comète constituée principalement par les bandes de CO^+ et du doublet du sodium. Les orientations extrêmes des différentes régions de la queue furent mesurées par rapport à la direction Nord, sur les clichés originaux obtenus par M. Dufay au télescope Schmidt (5).

Polarisation de la chevelure et de la queue. — La polarisation varie assez rapidement d'une région à une autre en grandeur et en direction. L'orientation du plan de polarisation reste cependant confondue avec celle de la queue moléculaire sur la majorité des aires observées, et, dans l'ensemble, ne s'écarte pas des directions limites de l'éventail de la queue. La polarisation moyenne des régions extérieures au noyau est toujours très voisine de celle trouvée pour le noyau.

Pour les mêmes aires, situées à moins de 1′ du noyau, la polarisation observée le 26 août dans le domaine spectral 7 400-8 700 Å est supérieure à celle mesurée dans le domaine 6 700-8 700 Å. Par contre, sur des régions cométaires identiques ($d < 1' 2$), la polarisation trouvée le 22 août dans les domaines spectraux 5 750-6 100 et 6 200-6 600 Å est du même ordre de grandeur, sauf sur deux ou trois aires proches des bords limitant l'étendue observable de l'émission 5 750-6 100 Å.

L'ensemble des clichés polarimétriques de la comète (1957 *d*), dont la moitié à peine est dépouillée, doit permettre d'étudier avec précision les variations de la polarisation au cours des observations. D'autre part, la polarisation de la comète *Mrkos* a déjà fait l'objet de quelques publications sommaires [observations photographiques du 4 au 10 août (6) et mesures photoélectriques les 12 et 13 août (7)]. Il sera intéressant de comparer mes mesures avec ces divers résultats lorsqu'ils seront publiés plus en détails.

(1) M. T. MARTEL, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1847; *Suppl. Ann. Astrophys.*, fasc. 7.
(2) *Monthly Notices*, **117**, 1957, p. 590.
(3) P. SWINGS, J. DUFAY et L. HASER, *Comptes rendus*, **245**, 1957, p. 1765.

(4) P. Swings et J. Dufay, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1121.
(5) J. H. Bigay, Nguyen-Huu Doan et M. Dufay, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 921.
(6) A. Elvius, *Arkiv för Astronomi*, 2, 1958, p. 195.
(7) I. N. Lipskii, *Astronomical Circular* (en russe), n° 185, 1957.

MÉTROLOGIE. — *Utilisation des images à forte cohérence négative pour le repérage de la position et des défauts des traits.* Note (*) de M. **Albert Arnulf** et Mlle **Odette Dupuy**, présentée par M. Albert Pérard.

Un trait opaque se déplace devant une fente plus large, éclairée en lumière cohérente; un instrument d'observation, réglé de manière que le facteur de cohérence de phase soit négatif, en forme l'image. Une pseudo-image du trait reste visible alors même que la largeur de la fente est très inférieure à la limite de résolution de l'instrument.

Les propriétés des images d'objets doubles à forte cohérence négative (1) sont utilisées dans la méthode décrite ci-dessous pour obtenir un repérage de haute précision d'une fente lumineuse F, par rapport à un trait opaque qui lui est parallèle, T (par exemple, un trait d'une règle divisée), et pour révéler leurs défauts de forme.

Le trait T, de largeur uniforme $2b$, se déplaçant contre la fente F de largeur $2a(b<a)$, isole deux fentes parallèles, F_1 et F_2, de largeurs $a-b-x$ et $a-b+x$, x étant la distance variable du milieu de la fente au milieu du trait; la distance des milieux des fentes F_1 et F_2 est constante et égale à $a+b$. F_1 et F_2 sont éclairées en lumière de cohérence élevée, par une fente étroite S parallèle aux précédentes, elle-même éclairée par une lampe à forte luminance (Philips S. P. 500). L'objet F_1F_2 est observé, suivant sa distance, par une lunette, un viseur ou un microscope, dont la pupille d'entrée est une fente parallèle à l'objet, de largeur O; nous nous limiterons, dans ce qui suit, au cas où O est assez petit pour que F_1F_2 ne puissent pas être séparées en éclairage incohérent. L'instrument d'observation (ou le système d'éclairage) peut pivoter autour de l'objet; il est réglé de manière que le milieu d'une frange noire du système d'Young donné par F_1F_2 coïncide avec le milieu de la pupille d'entrée.

Dans ces conditions, la répartition des intensités dans l'image de F_1 F_2, suivant une ligne perpendiculaire à leur direction, est donnée par

$$\text{(1)} \qquad I=\left(A_1\frac{\sin W_1}{W_1}\right)^2+\left(A_2\frac{\sin W_2}{W_2}\right)^2+2A_1A_2\frac{\sin W_1}{W_1}\frac{\sin W_2}{W_2}V\cos\varphi$$

dans laquelle le dispositif expérimental adopté donne : $V\cos\varphi=-1$ ($V\cos\varphi$: facteur de cohérence de phase), A_1 et A_2 sont les amplitudes de F_1 et F_2, W_1 et W_2 les variables de diffraction classiques correspondantes. L'intensité

au centre de l'image sera nulle lorsque

$$(2) \qquad A_1 \frac{\sin W_1}{W_1} - A_2 \frac{\sin W_2}{W_2} = 0.$$

L'équation (1) montre que l'image affecte la forme de la figure de diffraction de la fente F fournie par l'objectif d'ouverture O, mais présentant en son milieu une frange sombre, avec un minimum nul dont la position varie avec le rapport des amplitudes de F_1 et de F_2, suivant (2).

Prenons, par exemple, le cas où l'objet est à une distance relativement grande D de l'objectif, la longueur focale de ce dernier étant f_{ob}, on a, suivant la relation classique :

$$(3) \quad W_1 = \sin \alpha_1 z_1 = \frac{O}{2 f_{ob}} \left(\frac{(a+b) f_{ob}}{2D} - y \right); \qquad W_2 = \sin \alpha_2 z_2 = \frac{O}{2 f_{ob}} \left[\frac{(a+b) f_{ob}}{2D} + y \right],$$

y étant le déplacement de la frange noire dû à un déplacement x du trait T.

D'autre part

$$(4) \qquad A_1 = \sqrt{a - b - x}; \qquad A_2 = \sqrt{a - b + x},$$

ce qui suppose que les largeurs de F_1 et F_2 sont négligeables.

Portant (3) et (4) dans (2), et remplaçant sin W/W par les deux premiers termes de son développement en série, on a la relation suivante, valable lorsque x reste petit :

$$(5) \qquad y = \frac{3 \lambda^2 f_{ob} D}{\pi^2 O^2 (a+b)(a-b-x)} x = \frac{3}{\pi^2} \frac{\lambda}{O} \frac{i}{O} \frac{x}{a-b-x},$$

λ est la longueur d'onde, i, l'interfrange du système d'Young dans le plan de l'objectif. Il résulte de ce qui précède :

a. une déformation ou un déplacement relatif du trait T et de la fente F, inférieurs à la limite de résolution de l'objectif, se traduisent par une déformation ou un déplacement de la frange centrale noire, prévisible par (5);

b. le dispositif est utilisable en métrologie, pour repérer la position d'un trait par rapport à une fente, soit en amenant la frange centrale à égale distance des deux franges noires de diffraction qui la bordent de part et d'autre, soit en pointant la frange centrale au moyen d'un réticule placé dans le plan image;

Lorsqu'il n'est pas possible de placer la fente F et le trait T l'un contre l'autre, soit que leur parallaxe soit gênante, soit que l'organe mobile et le repère doivent être éloignés l'un de l'autre ; il suffit de projeter l'image de l'un sur l'autre avec une lentille appropriée. L'expérience a été faite pour des distances FT de 0,25 et de 2 m.

Les tableaux ci-après donnent quelques résultats obtenus par des mesures visuelles; on a constaté que, comme pour les images ordinaires, la meilleure précision est obtenue lorsque le grossissement de l'instrument d'observation est réglé de manière que la largeur de sa pupille de sortie soit o = 0,2 mm, dx désigne la précision des pointés de position du trait objet T.

Toutes les longueurs sont exprimées en microns.

$D = 3,18.10^6$; $2a = 72$; $2b = 14$.

O.	o.	x.	y calc.	y obs.	dx obs.
$3,5.10^3$	58	1	23	30	0,80
$6,0.10^3$	100	1	8,2	8,0	0,52
$12,0.10^3$	200	1	2,3	2,0	0,33

$D = 3,18.10^6$; $2a = 403$; $2b = 148$.

O.	o.	x.	y calc.	y obs.	dx obs.
$1\ .10^3$	17	1	10,4	12,5	0,85
$2\ .10^3$	33	1	2,7	3,8	0,70
$3,5.10^3$	48	1	1,3	1,3	2,7

$D = 3,26.10^6$; $2a = 202$; $2b = 148$.

O.	o.	dx obs.
$2,73.10^3$	46	0,80
$2,73.10^3$	260	0,26
$2,73.10^3$	430	0,46

Une protubérance de 4 μ de hauteur sur le côté d'un trait est très nettement discernable à 3 m de distance, avec O = 6 mm, $2a = 333\ \mu$; $2b = 148\ \mu$. La limite de résolution sur l'objet, en lumière incohérente serait environ 300 μ.

(*) Séance du 31 mars 1958.

(1) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1273 et 1544; *Rev. Opt.*, 32, 1953, p. 529.

THERMODYNAMIQUE. — *Sur l'enthalpie et l'énergie libre.*

Note (*) de M. **Charles Bory**, transmise par M. Gustave Ribaud.

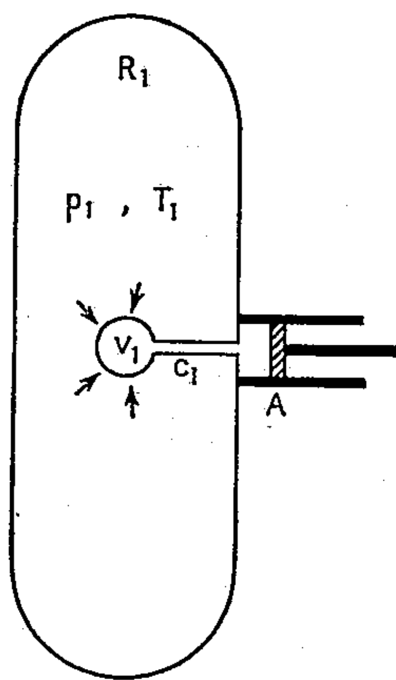
A partir des deux grandeurs d'états fondamentales que la thermodynamique attache aux systèmes matériels, énergie interne et entropie, il est possible de former, pour des usages variés, des fonctions d'états sur la dénomination desquelles les thermodynamiciens ne sont pas encore parfaitement d'accord.

Nous nous proposons de donner de ces fonctions une interprétation qui, si elle ne peut pas à proprement parler être qualifiée de nouvelle, ne nous semble pas cependant avoir été explicitée avec assez de soin.

Dans la mécanique du point matériel la relation de l'énergie s'écrit couramment en remplaçant le travail de certaines forces par une énergie potentielle d'interaction. Par exemple lorsqu'un point de masse m se déplace dans le champ de pesanteur terrestre, le théorème des forces vives s'exprime, soit en écrivant que la variation de la grandeur d'états : $1/2\ mv^2$, est égale au travail de *toutes* les forces qui ont agi sur le point, soit en écrivant que la variation de la somme $1/2\ mv^2 + mgz$, de l'énergie cinétique *et de l'énergie potentielle dans le champ terrestre*, est égale au travail des forces ayant agi sur le point, *à l'exception du poids*. Le travail de

celui-ci n'intervient pas *explicitement*, la variation de l'énergie potentielle en tenant lieu.

Cette énergie, qui est due à l'interaction entre la terre et le corps matériel envisagé, n'appartient pas en propre à celui-ci mais à l'ensemble en interaction. Cependant, comme les mouvements du corps ne modifient pratiquement pas la position de la terre, l'énergie potentielle en question ne dépend pratiquement que de la position du corps, il est donc permis de raisonner *comme si* elle lui appartenait en propre. L'énergie potentielle peut ainsi être considérée comme une fonction définie par le seul état du corps.



Ces remarques s'appliquent évidemment à un champ à potentiel quelconque. De même en thermodynamique les termes qu'on ajoute à l'énergie interne (qui au même titre que l'énergie cinétique appartient en propre au système) pour former l'enthalpie et l'énergie libre, jouent un rôle analogue à l'énergie potentielle en mécanique : ils ajoutent une énergie d'interaction qui, en fait, appartient à l'ensemble système-milieu ambiant, mais qui peut cependant être considérée comme une caractéristique du système dans l'écriture de la relation de l'énergie lorsque les transformations du système n'entraînent que des modifications négligeables dans le milieu ambiant.

Soit, par exemple, un gaz parfait contenu dans un grand réservoir où la pression est p_1, la température T_1. A l'aide du système cylindre-piston A, et par l'intermédiaire du canal étroit C_1, extrayons le petit volume v_1 de gaz, négligeable devant le volume total du réservoir. L'opération peut se faire sans changement ni de la température, ni de la pression; le milieu extérieur reçoit ainsi sur la tige du piston le travail $p_1 v_1$, *l'énergie interne du gaz extrait n'a pas varié.* Amenons ce gaz à la température T_2 et à la pression p_2 qui règnent dans un second réservoir identique au premier, l'énergie interne de E_1 devient E_2; pour effectuer la transformation il faut

fournir à la petite masse de gaz une somme travail plus chaleur telle que : $\mathfrak{w} + Q = E_1 - E_2$. Nous pouvons alors, par le même dispositif que sur la figure (on remplacera l'indice 1 par l'indice 2), introduire la masse gazeuse, dont le volume est devenu v_2, en un point quelconque du second réservoir; il faut que le milieu extérieur fournisse sur la tige du piston le travail $p_2 v_2$; ici encore l'énergie interne ne varie pas. A l'extraction comme au refoulement la masse de gaz en expérience sert uniquement d'intermédiaire : lorsqu'on l'extrait elle transmet entièrement au piston le travail qu'elle reçoit du gaz ambiant, lorsqu'on la refoule le piston effectue un travail destiné à faire « un trou » dans le milieu ambiant où loger le volume v_2, le gaz introduit acquérant ainsi, en raison de sa position dans une ambiance à la pression p_2, la possibilité de nous fournir par extraction le travail $p_2 v_2$ sans diminution de sa propre énergie interne.

Si nous formons la somme : $H = E + pv$, nous obtenons l'équivalent de l'énergie totale du point matériel, l'énergie propre E jouant le rôle de l'énergie cinétique, le produit pv introduisant une énergie due à l'interaction avec le milieu ambiant et tenant par conséquent le rôle de l'énergie potentielle. Le bilan de l'opération de transvasement du réservoir R_1 au réservoir R_2, peut alors s'écrire :

$$E_2 - E_1 = \mathfrak{w} + p_1 v_1 - p_2 v_2 + Q \quad \text{ou} \quad H_2 - H_1 = \mathfrak{w} + Q.$$

L'augmentation de l'énergie interne est égale à la somme de la chaleur reçue et du travail de *toutes les forces.*

L'augmentation de l'enthalpie est égale à la somme de la chaleur reçue et du travail des forces *autres que les pressions ambiantes*, le travail de celles-ci étant couvert par le terme d'énergie potentielle pv.

Considérons maintenant, selon un schéma usuel, un gaz contenu dans un cylindre fermé par un piston, le tout étant en contact avec un milieu ambiant de grande capacité calorifique avec lequel le gaz échange librement de la chaleur. Gaz et milieu sont en équilibre de température et celle-ci reste constante. Si l'on effectue une transformation réversible en faisant monter ou descendre le piston, on sait que le bilan énergétique peut s'exprimer de deux façons :

a. Sur le piston le gaz reçoit du milieu extérieur le travail W, il reçoit par ailleurs la quantité de chaleur Q qui, en raison de la réversibilité, s'exprime en fonction de sa variation d'entropie par : $Q = T(S_2 - S_1)$; la relation de l'énergie s'écrit donc :

$$E_2 - E_1 = W + Q = W + T(S_2 - S_1).$$

b. On pose $A = E - TS$, le travail que le gaz reçoit du milieu extérieur est égal à l'augmentation de son énergie libre : $A_2 - A_1 = W$.

Ici encore en ajoutant à l'énergie interne, qui appartient en propre au

gaz, le terme — TS qui résulte de la possibilité d'un échange de chaleur avec le milieu ambiant et qui peut par conséquent être considéré comme dû à une interaction thermique, il est possible d'écrire la relation de l'énergie en faisant abstraction de l'échange de chaleur. Celui-ci est contenu *implicitement* dans l'énergie ajoutée — TS, qui est définie uniquement par l'état du système bien que physiquement elle ne lui appartienne pas en propre. Par exemple, dans la détente isotherme d'un gaz parfait le travail reçu par le milieu extérieur est égal à la diminution d'énergie libre, en fait ce travail est la contre-partie de la chaleur reçue du milieu ambiant, dont on fait abstraction lorsqu'on parle énergie libre.

Remarquons enfin que l'énergie interne est sans restriction définie par l'état du système; à l'inverse les énergies d'interactions pv et — TS ne sont définies par l'état que dans la mesure où les transformations envisagées ne modifient pas de façon appréciable les interactions d'où elles résultent : si, par exemple, dans l'expérience du réservoir R_1, le volume entrait v_1 représentait la moitié du volume total, le raisonnement que nous avons fait n'aurait plus de sens.

(*) Séance du 9 avril 1958.

ULTRASONS. — *Variation de la vitesse des ultrasons dans le butane normal en fonction de la température et de la pression.* Note (*) de M. **Abdelaziz M'Hirsi**, présentée par M. Gustave Ribaud.

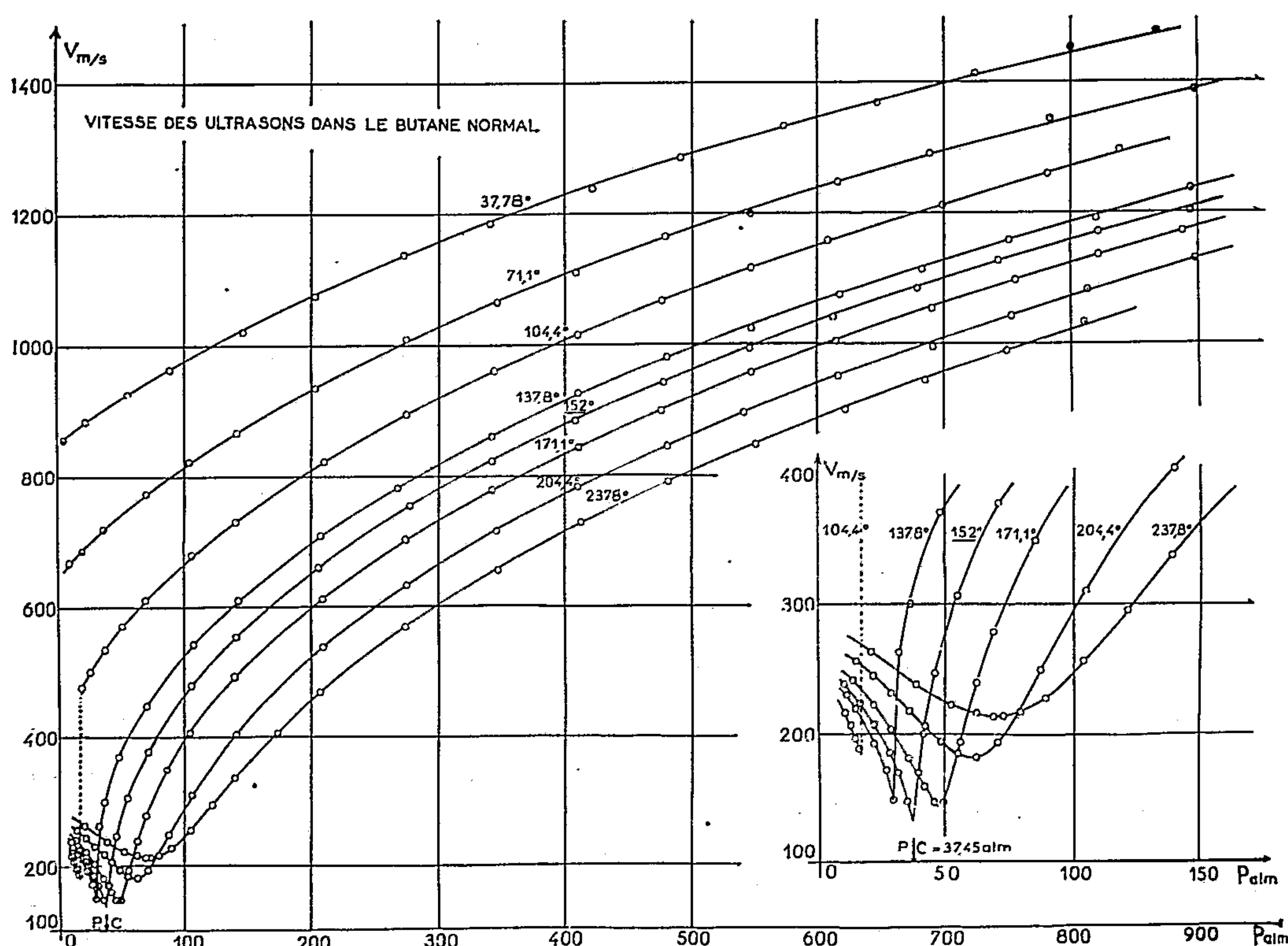
Utilisant un appareillage qui avait servi à mesurer la vitesse de propagation des ultrasons dans différents gaz ([1]), ([2]) par la méthode de la diffraction de la lumière ([3]), nous avons mesuré cette vitesse dans le butane normal comprimé jusqu'à 900 atm, à différentes températures comprises entre 37,78 et 237,8° C. Les isothermes choisies sont celles de R. H. Olds et ses collaborateurs qui ont fait les mesures les plus précises et les plus étendues des P. V. T. pour ce gaz ([4]).

Ce dernier provenait de la Philips Petroleum Co qui indique une pureté de 99,85 %. Les différentes pressions ont été obtenues au moyen d'une bouteille de réserve dans laquelle le gaz est successivement liquéfié puis réchauffé, ce qui permet de le conserver pur durant les mesures. Les résultats ont été obtenus avec un quartz de 3 mm d'épaisseur vibrant sur son harmonique 3 ($f_3 = 2{,}9$ MHz).

La précision moyenne qui est supérieure à 1 % a été améliorée grâce à de meilleures mesures de la pression.

Comme précédemment, le réseau d'isothermes montre que la vitesse passe par un minimum à une pression voisine de la pression critique.

Ce minimum est discontinu ou continu suivant que la température correspondante est inférieure ou supérieure à la température critique. La vitesse minimum enregistrée sur l'isotherme critique (152° C) est de 147 m/s. C'est la valeur la plus proche du point critique qui ait pu être mesurée. La valeur obtenue par extrapolation au point critique



serait 133 m/s. Sur l'isotherme 104°,4 on observe un accroissement très brusque de la vitesse autour de la pression 16,5 atm, qui correspond au changement de phase. Cette discontinuité n'a pu être relevée sur les isothermes 37°,78 et 71°,1 parce qu'elle correspond à une pression inférieure à 10 atm, pression limite pour la méthode optique dans le cas des gaz. On observe également sur ce réseau d'isothermes qu'à une pression donnée, la variation de la vitesse avec la température est plus grande pour l'état liquide que pour l'état gazeux.

Nous comptons utiliser ces mesures pour le calcul de la compressibilité adiabatique et du rapport des chaleurs spécifiques de ce gaz.

En conclusion, il convient de noter que le butane normal se comporte comme les autres gaz précédemment étudiés.

(*) Séance du 14 avril 1958.

(1) A. LACAM, *Thèse J. Rech. C. N. R. S.*, n° 34, 1956.
(2) A. M'HIRSI et J. NOURY, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1169.
(3) R. LUCAS et P. BIQUARD, *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 2132.
(4) R. H. OLDS, H. H. REAMER, B. H. SAGE et W. N. LACEY, *Ind. Eng. Chem.*, 36, 1944, p. 282-284.

MAGNÉTISME. — *Reptation des cycles d'hystérésis dyssymétriques en fonction du nombre des cycles décrits.* Note (*) de M. **NGUYEN VAN DANG**, transmise par M. Louis Néel.

On montre que, quel que soit l'état initial, la reptation est proportionnelle sensiblement à $(\log n)^{1/2}$, dès que n est supérieur à 20, où n est le nombre des cycles décrits, en accord avec une théorie proposée par L. Néel et prenant pour base l'existence d'un champ interne aléatoire de couplage entre les domaines élémentaires.

Lorsqu'on fait décrire à un échantillon ferromagnétique pris dans un état initial bien déterminé une série de cycles d'hystérésis successifs entre des champs magnétiques extrêmes H_B et H_A, on observe en général un déplacement d'ensemble de la boucle d'hystérésis qni dépend du nombre n des cycles décrits et auquel on a donné le nom de *reptation*.

Désignons par J_{An} et J_{Bn} les valeurs des aimantations correspondant aux extrémités A_n et B_n du $n^{\text{ième}}$ cycle, en affectant le cycle initial de l'indice 1, et posons

$$R_n^A = J_{An} - J_{A1}, \qquad R_n^B = J_{Bn} - J_{B1}.$$

Dans sa théorie de la reptation, L. Néel (1), (2) a établi que les termes de reptation R_n^A et R_n^B étaient donnés par des expressions de la forme

$$R_n^A = S_{AB}\, x_n h_r; \qquad R_n^B = S_{BA}\, x_n h_r,$$

où h_r est un champ quadratique moyen de reptation qui dépend de l'amplitude du cycle, x_n un coefficient numérique qui ne dépend que de n et où S_{AB} et S_{BA} sont des susceptibilités différentielles irréversibles correspondant aux deux extrémités A et B du cycle; en particulier, les coefficients S_{AB} et S_{BA} sont égaux dans les modèles habituellement utilisés pour représenter les phénomènes d'hystérésis, tandis qu'ils sont nuls pour les cycles symétriques décrits après une désaimantation symétrique, du type *a* décrit ci-dessous.

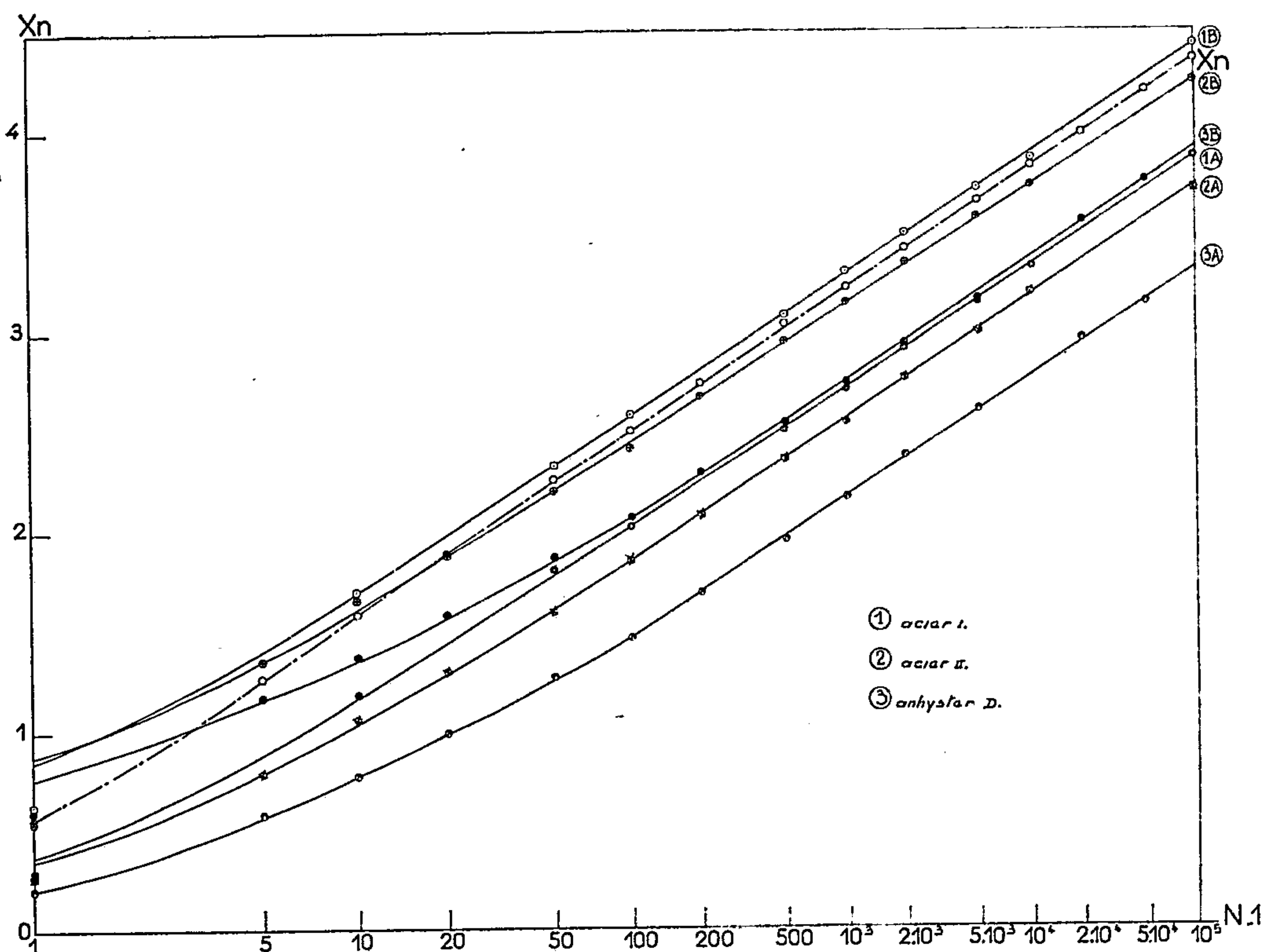
Les valeurs de x_n, calculées par L. Néel (1), varient de $x_1 = 0$, $x_2 = 0,564$ jusqu'à $x_n = 4,861$ pour $x = 10^6$. Lorsque n est très grand, x_n est approximativement donné par la formule

$$x_n^2 = 2\left[\log n - \log\left(x_n\sqrt{2\pi}\log 2\right)\right],$$

qui montre que x_n varie dans ces conditions à peu près comme $(\log n)^{1/2}$.

Dans une communication antérieure (3), nous avons montré que toutes les

substances ferromagnétiques présentaient de la reptation, aussi bien les plus douces que les plus dures. Nous donnons maintenant ici les résultats de l'étude de R_n^A et de R_n^B en fonction de n, toutes choses égales d'ailleurs, pour un fil d'anhyster D non traité (champ coercitif : $H_c = 5$ Oe) et deux fils d'acier au



carbone (I, $H_c = 15,6$ Oe et II, $H_c = 13,8$ Oe). Nous avons choisi H_A et H_B de de manière à obtenir une grande reptation à partir d'un état initial d'un des trois types suivants :

a. état initial défini par une désaimantation dans un champ alternatif lentement décroissant jusqu'à zéro, à partir d'une valeur du champ élevée vis-à-vis du champ coercitif : les cycles sont ensuite décrits entre $H_B = 0$ et $H_A = H_c$;

b. état initial obtenu après aimantation à saturation dans le sens positif : les cycles sont ensuite décrits entre $H_A = -H_c$ et $H_B = 0$;

c. état initial, à aimantation anhystérétique, obtenu en superposant un champ continu H_D à un champ alternatif lentement décroissant jusqu'à zéro à partir d'une valeur élevée : les cycles ont été ensuite décrits entre $H_B = -H_c$ et $H_A = +H_c$ (bien que le cycle soit symétrique par rapport à l'origine, on observe ici une reptation importante car l'état initial est très dyssymétrique).

Dans tous les cas étudiés, lorsque n est supérieur à 20 et jusqu'aux valeurs

les plus élevées ($n=100\,000$), les reptations R_n^A et R_n^B sont des fonctions linéaires de $(\log n)^{1/2}$.

Dans la figure ci-contre, on a porté en fonction de $(\log n)^{1/2}$ les valeurs théorique de x_n (courbe en traits interrompus) et les valeurs expérimentales (courbes en traits pleins) pour les trois nuances : expérience du type *a* avec l'acier I, expérience du type *b* avec l'acier II et l'anhyster D. Pour chaque nuance, la valeur de h_r a été choisie de manière telle que la pente de x_n pour les valeurs élevées de n soit égale à la pente théorique. La plupart des courbes expérimentales sont décalées par rapport aux courbes théoriques. Ceci peut s'interpréter en supposant que la théorie de la reptation de L. Néel représente convenablement les phénomènes lorsque n est grand mais qu'il existe pour les faibles valeurs de n des phénomènes perturbateurs. Parmi ces phénomènes perturbateurs, il faut probablement compter les phénomènes de bascule qui viennent de faire l'objet d'une étude théorique de L. Néel (4).

Les expériences du type *c* donnent des résultats analogues à ceux que nous venons de décrire.

(*) Séance du 9 avril 1958.
(1) *Comptes rendus*, **244**, 1957, p. 2441.
(2) *Comptes rendus*, **244**, 1957, p. 2668.
(3) NGUYEN VAN DANG, *Comm. Soc. Française Phys.*, Section du Sud-Est, Groupe de Grenoble, Séance du 20 février 1957.
(4) *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 2313.

(*Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal, Grenoble*).

ÉLECTRONIQUE. — *Sur l'augmentation de la largeur de bande dans les tubes à propagation d'ondes du type « O ».* Note (*) de MM. **Jacques Arnaud** et **Robert Warnecke**, présentée par M. Camille Gutton.

Dans une Note précédente (1), on a envisagé l'emploi de deux faisceaux dans le but d'augmenter la bande passante d'un tube à propagation d'ondes mais on peut s'attendre à une diminution correspondante du gain. Un calcul a été fait dans le cas de deux faisceaux ; il tient compte de la charge d'espace mais il néglige les non-linéarités et les harmoniques d'espace du circuit ; il suppose la présence d'un fort champ magnétique focalisateur qui astreint les électrons à une trajectoire rectiligne.

Les notations utilisées sont les suivantes :
ω, Γ, pulsation et constante de propagation de l'onde haute fréquence ;
W_1, W_2, vitesses continues des faisceaux ;
$\Gamma_1=\omega/W_1$, $\Gamma_2=\omega/W_2$, constantes de propagation des faisceaux ;

V_1, V_2, I_1, I_2, P_1, P_2, potentiels d'accélération, courants et densité de charge des faisceaux;

$\Omega_1^2=(e/m)(P_1/\varepsilon_0)$, $\Omega_2^2=(e/m)(P_2/\varepsilon_0)$, carrés des pulsations de plasma des faisceaux;

Par rapport au faisceau infiniment large, le champ de charge d'espace est réduit par un facteur k_{ij} pour l'action du faisceau i sur le faisceau j.

$R_c=E_0E_0^*/2\Gamma_0^2P$, résistance de couplage définie en ce point (P, puissance traversant la ligne; E_0, champ H. F. en un point arbitraire de la section; Γ_0, constante de propagation de l'onde libre du circuit);

$E_1=g_1E_0$; $E_2=g_2E_0$, champs H. F. au niveau des faisceaux;

i_1, i_2, v_1, v_2, ρ_1, ρ_2, courants, vitesses et densités H. F. des faisceaux.

Les équations fondamentales de définition du courant, de conservation de la charge et de mouvements des faisceaux s'écrivent respectivement :

$$(1)\qquad \frac{i_1}{I_1}=\frac{\rho_1}{P_1}+\frac{v_1}{W_1};$$

$$(2)\qquad (\Gamma-\Gamma_1)\frac{i_1}{I_1}+\Gamma_1\frac{v_1}{W_1}=0,$$

$$(3)\qquad (\Gamma-\Gamma_1)\frac{v_1}{W_1}+\frac{k_{11}}{\Gamma}\frac{\Omega_1^2}{W_1^2}\frac{\rho_1}{P_1}+\frac{k_{21}}{\Gamma}\frac{\Omega_2^2}{W_1^2}\frac{\rho_2}{P_2}-jg_1\frac{E_0}{2V_1}=0$$

et les équations correspondantes pour le deuxième faisceau.

Équation de perturbation de la propagation du circuit :

$$(4)\qquad E_0(\Gamma-\Gamma_0)=-j\frac{\Gamma_0^2R_c}{2}(g_1i_1+g_2i_2).$$

(1), (2), (3), (4) sont compatibles seulement si l'on a, en posant

$$k_{11}\frac{\Omega_1^2}{W_1^2}=\gamma_1^2,\qquad k_{22}\frac{\Omega_2^2}{W_2^2}=\gamma_2^2.$$

$$(5)\qquad (\Gamma-\Gamma_0)[(\Gamma-\Gamma_1)^2-\gamma_1^2][(\Gamma-\Gamma_2)^2-\gamma_2^2]-(\Gamma-\Gamma_0)\gamma_1^2\gamma_2^2\frac{k_{12}k_{21}}{k_{11}k_{22}}$$
$$+g_1g_2\Gamma_1\frac{k_{21}}{k_{22}}\gamma_2^2\Gamma_0^2\frac{R_cI_1}{4V_1}+g_1g_2\Gamma_2\frac{k_{12}}{k_{11}}\gamma_1^2\Gamma_0^2\frac{R^cI_2}{4V_2}$$
$$+[(\Gamma-\Gamma_2)^2-\gamma_2^2]g_1^2\Gamma_1\Gamma_0^2\frac{R_cI_1}{4V_1}+[(\Gamma-\Gamma_1)^2-\gamma_1^2]g_2^2\Gamma_2\Gamma_0^2\frac{R_cI_2}{4V_2}=0.$$

Deux cas particuliers vont être traités numériquement en supposant que les deux faisceaux sont peu différents, ce qui permet d'écrire :

$$\gamma_1=\gamma_2=\gamma,\qquad g_1=g_2=g,\qquad K=g^2\frac{\Gamma_1\Gamma_0^2}{\gamma^3}\frac{R_cI_1}{4V_1}=g^2\frac{\Gamma_2\Gamma_0^2}{\gamma^3}\frac{R_cI_2}{4V_2}.$$

Cas de faisceaux non couplés entre eux. — On étudie le cas où le synchronisme est approximativement réalisé avec les deux ondes lentes des deux faisceaux; on admet que les deux ondes rapides sont suffisamment loin du synchronisme

pour qu'on puisse poser :

$$\Gamma_1 - (\Gamma_1 - \gamma) \simeq 2\gamma, \qquad (\Gamma - \Gamma_2 - \gamma) \simeq 2\gamma$$

et, pour simplifier l'écriture :

$$\frac{\Gamma - \Gamma_0}{\gamma} = z_0, \qquad \frac{\Gamma - (\Gamma_1 + \gamma)}{\gamma} = z + \delta, \qquad \frac{\Gamma - (\Gamma_2 + \gamma)}{\gamma} = z - \delta,$$

(5) s'écrit alors

$$z_0(z+\delta)(z-\delta) + \mathrm{K}z = 0.$$

On a tracé sur la figure 1 la variation de la partie imaginaire ξ de $z/\sqrt{\mathrm{K}}$ en fonction de $\varepsilon = (z_0 - z)/\sqrt{\mathrm{K}}$ pour plusieurs valeurs de δ ; le gain réel du tube en Néper par longueurs d'onde retardée est $\gamma\sqrt{\mathrm{K}}\xi$; ε est une fonction de la pulsation ω qu'on déduit de la courbe de dispersion et δ caractérise l'écart de vitesse des faisceaux.

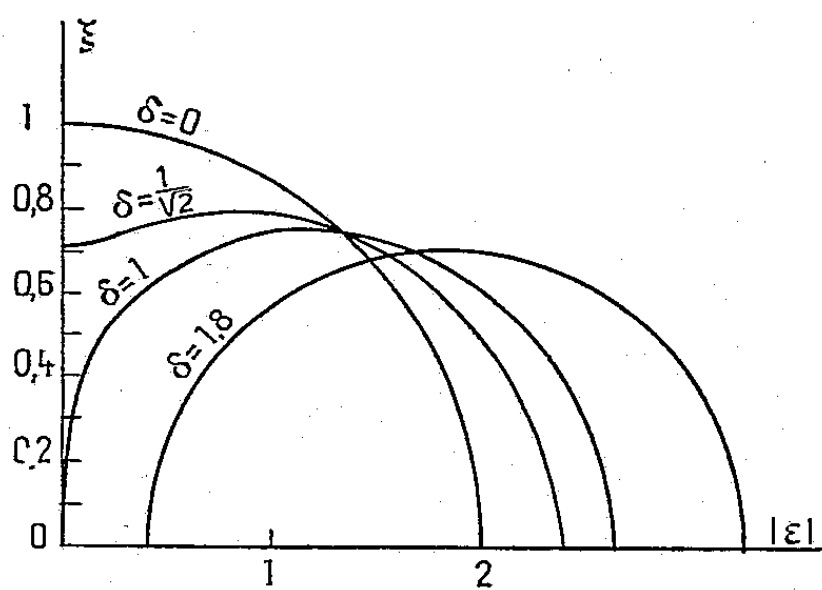


Fig. 1.

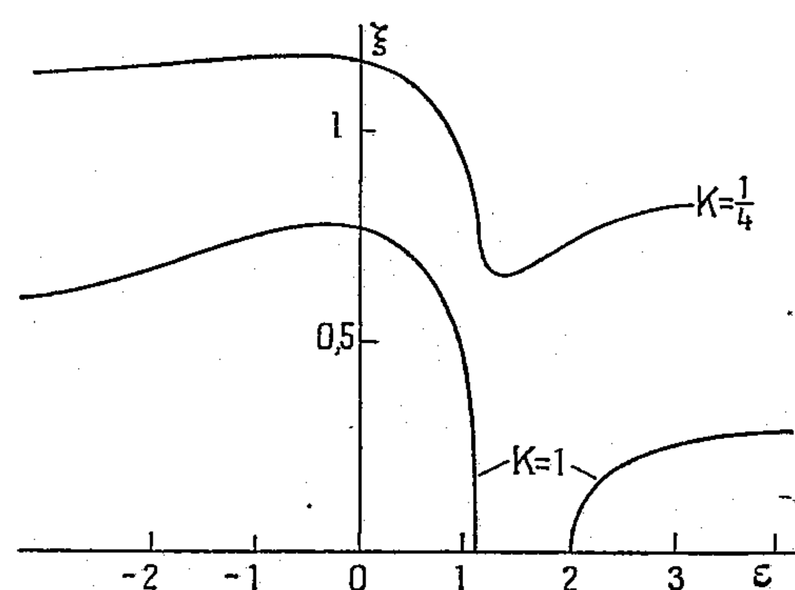


Fig. 2.

Fig. 1. — Variation du gain en fonction de la fréquence dans le cas de deux faisceaux non couplés.

Fig. 2. — Variation du gain en fonction de la fréquence dans le cas de deux faisceaux totalement couplés avec synchronisme entre onde rapide d'un faisceau et onde lente de l'autre faisceau.

Cas de faisceaux couplés entre eux. — On se limitera au cas où le synchronisme approximatif est réalisé entre l'onde lente du faisceau 1, l'onde rapide du faisceau 2 et l'onde de circuit ; l'onde rapide du faisceau 1 et l'onde lente du faisceau 2 sont loin du synchronisme :

$$\Gamma - (\Gamma_1 - \gamma) \simeq 2\gamma, \qquad \Gamma - (\Gamma_2 + \gamma) \sim -2\gamma$$

et

$$\frac{\Gamma - \Gamma_0}{\gamma} = z_0, \qquad \frac{\Gamma - (\Gamma_1 + \gamma)}{\gamma} = z + \delta, \qquad \frac{\Gamma - (\Gamma_2 - \gamma)}{\gamma} = z - \delta;$$

(6) s'écrit alors

$$z_0(z+\delta)(z-\delta) + \frac{z_0}{4} - \frac{\mathrm{K}}{2} - \delta\mathrm{K} = 0.$$

La figure 2 donne la variation de ξ avec ε pour plusieurs valeurs de K et $\delta = 0$.

Il résulte de ces courbes qu'on peut doubler la bande passante, dans un cas pratique, pour une perte de gain de 10 dB.

(*) Séance du 31 mars 1958.

(1) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2239.

SPECTROSCOPIE. — *Étalons de longueur d'onde dans le spectre visible du krypton* 86 *et du mercure* 198. Note de M. **Jean Terrien**, présentée par M. André Danjon.

Mesure de la longueur d'onde dans le vide, corrigée pour l'atome non perturbé, d'une radiation du krypton 86 et de quatre radiations du mercure 198, par comparaison à la radiation du krypton 86 recommandée comme étalon par le Comité Consultatif pour la Définition du Mètre.

On sait [1] qu'à la suite des travaux du Bureau International des Poids et Mesures et d'autres laboratoires, le Comité Consultatif pour la Définition du Mètre a recommandé, comme étalon fondamental de longueur, la longueur d'onde dans le vide de la radiation orangée $2\,p_{10}$-$5\,d_5$ de l'isotope 86 du krypton, avec le nombre d'ondes par mètre 1 650 763,73, les atomes émetteurs étant au repos par rapport à l'observateur, et n'étant soumis à aucune influence perturbatrice.

Les travaux du Bureau International comportaient d'abord une étude des radiations envisagées (finesse, symétrie, sensibilité aux perturbations) [2], mais aussi la mesure de leur longueur d'onde par comparaison à la radiation rouge du cadmium. Les résultats de ces dernières mesures ont été recalculés en admettant comme étalon la radiation recommandée du krypton 86, dont la longueur d'onde dans le vide, inverse du nombre d'ondes indiqué plus haut, est $6\,057{,}802\,11 \cdot 10^{-10}$ m; les corrections tenant compte des influences perturbatrices ont été ensuite appliquées. Nous allons donner les longueurs d'onde obtenues du krypton 86 et du mercure 198, et les comparer aux résultats de précision comparable publiés par H. Barrell [3] et E. Engelhard [3].

Notre technique des comparaisons de longueur d'onde par l'observation photoélectrique à l'interféromètre de Michelson a été décrite [4]. L'évaluation théorique de la précision accessible [5], qui est meilleure que 10^{-8} en valeur relative, a été confirmée par les écarts-types des résultats expérimentaux, tous inférieurs à 10^{-8}, atteignant même $1{,}7 \cdot 10^{-9}$ dans nos sept séries de comparaison des deux meilleures raies du krypton. Les erreurs systématiques ont été recherchées avec soin.

Krypton 86. — Dans le cas de la lampe à krypton, les deux causes de

corrections sont, d'après W. Kösters et E. Engelhard ([6]) : l'effet Doppler-Fizeau d'entraînement des atomes par les électrons de la décharge en courant continu, et l'effet Stark interatomique proportionnel à la puissance 2/3 de la pression et de la densité de courant. Dans nos expériences, le capillaire était vu en bout, cathode côté observateur, la pression était la tension de vapeur à 63° K, point triple de l'azote, soit 0,03 mm Hg, et la densité de courant 4,1 mA/mm². La valeur des corrections est indiquée au tableau I.

TABLEAU I.

Correction aux longueurs d'onde du krypton.
(Unité 10^{-10} m).

Radiation...	$2p_{10}$-$5d_5$.	$1s_3$-$3p_{10}$.
Doppler...................	— 0,000 087	— 0,000 074
Stark....................	— 0,000 059	— 0,000 038
Correction totale..........	— 0,000 146	— 0,000 112

La longueur d'onde de $1s_3 - 3p_{10}$, d'après nos mesures et correction faite, est indiquée en premier dans le tableau II, suivie des résultats des deux autres auteurs.

TABLEAU II.

Krypton 86. *Longueur d'onde dans le vide.*
Étalon ^{86}Kr (6 057,802 11.10^{-10} m).

	B. I. P. M.	Engelhard.	Barrel.
$1s_3$-$3p_{10}$	5 651,128 63	5 651,128 62	5 651,128 6

Mercure 198. — La principale correction, due à la présence d'argon dans la lampe sans électrodes, a été étudiée par plusieurs auteurs, en dernier par K. M. Baird ([7]); après le scellement de la lampe, la pression d'argon diminue, mais n'est plus mesurable. Nous avons employé une lampe (NRC) à pression initiale d'argon de 0,5 à 1 mm Hg, et une lampe (NBS) où la pression, initialement 3 mm Hg, s'est abaissée probablement à 1,5 ou 2 mm Hg. On a estimé les corrections à — 0,000 04 et — 0,000 10.10^{-10} m.

Le tableau III reproduit les résultats corrigés de nos mesures sur les deux lampes, leur moyenne, et les résultats des deux autres auteurs.

TABLEAU III.

Mercure 198. *Longueur d'onde dans le vide.*
Étalon ^{86}Kr (6 057,802 11.10^{-10} m).

	Lampe				
Radiation.	N. B. S.	N. R. C.	B. I. P. M.	Barrell.	Engelhard.
6^1P_1-6^1D_2...	5 792,268 55	5 792,268 47	5 792,268 51	5 792,268 5	5 792,268 5
6^1P_1-6^3D_2....	5 771,198 59	5 771,198 55	5 771,198 57	5 771,198 5	5 771,198 5
6^3P_2-7^3S_1....	5 462,270 72	5 462,270 82	5 462,270 77	5 462,270 7	5 462,270 7
6^3P_1-7^3S_1....	–	4 359,562 47	4 359,562 5	4 359,562 5	–

Trois conclusions nous paraissent se dégager.

1° La finesse et la symétrie de ces radiations rendent possible la mesure de leur longueur d'onde à la précision de 10^{-8} et mieux encore dans le cas du krypton 86.

2° L'accord de trois laboratoires différents montre le succès des efforts récents, stimulés par l'imminence d'une décision concernant le changement de la définition du mètre, en vue d'éliminer les erreurs systématiques. Rappelons qu'une exactitude meilleure que 10^{-7} exige des précautions inhabituelles.

3° Contrairement aux résultats fondés sur la radiation rouge du cadmium, qui se dispersent sur $\pm 2.10^{-8}$ ou même 10.10^{-8} en valeur relative, la cohérence constatée ici est une nouvelle preuve des qualités de l'étalon recommandé par le Comité Consultatif pour la Définition du Mètre : la radiation choisie du krypton 86 se montre déjà au moins dix fois mieux reproductible que la radiation rouge du cadmium.

(1) A. Pérard, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1098.

(2) J. Terrien, J. Hamon et T. Masui, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 926 et 960.

(3) *Procès-Verbaux du Comité Consultatif pour la Définition du Mètre*, 1957, Annexes M 3, M 5 et M 10 (sous presse).

(4) J. Terrien et J. Hamon, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 740.

(5) J. Terrien, *Colloque International de spectroscopie interférentielle*, C. N. R. S., Bellevue, 1957. A paraître dans le *Journal de Physique*.

(6) *Procès-Verbaux du Comité International des Poids et Mesures*, 22, 1950, p. 137; 23 A, 1952, p. 165; *voir* aussi réf. (3).

(7) *Canad. J. Phys.*, 35, 1957, p. 455.

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Sur les spectres hertziens d'orientation de quelques glycols*. Note de Mme **Claude Moriamez-Boullet**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Les spectres hertziens d'orientation de l'éthanediol, du propanediol 1.2 et du pentanediol 1.5 ont été étudiés dans un intervalle de température compris entre — 40° C et + 25° C et dans la bande de fréquence 0,1 à 25 000 MHz.

Dans le cadre d'une étude de l'influence de la longueur de la chaîne carbonée et de la position des hydroxyles sur les propriétés diélectriques des glycols, nous avons déterminé la permittivité complexe $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$ de l'éthanediol, du propanediol 1.2 et du pentanediol 1.5, à des températures comprises entre — 40° C et + 25° C et dans la bande de fréquence 0,1 à 25.000 MHz.

Nous avons utilisé les dispositifs suivants :

de 0,1 à 50 MHz, pont Général Radio type 716 C, pont GR « double T » type 821 A et un comparateur d'admittances réalisé au laboratoire ;

de 50 à 300 MHz, pont Wayne et Kerr B 901 et admittancemètres GR type 1602 B;

aux fréquences plus élevées, étude du régime d'ondes stationnaires dans la ligne fendue GR 874 LBA, pour la bande 300-5.000 MHz, et dans des guides d'ondes aux fréquences 10 000 et 25 000 MHz.

Les échantillons (produits Eastman) ont été distillés sous vide et conservés en flacons scellés jusqu'au moment de l'utilisation.

Les résultats ont été analysés au moyen des représentations ([1]) $\varepsilon' = \varphi(f.\varepsilon'')$, $\varepsilon' = \varphi(\varepsilon''/f)$ et $\varepsilon'' = \varphi(\varepsilon')$.

Nous avons observé un premier domaine de dispersion caractérisé par un temps de relaxation unique, pour le propanediol 1.2 et le pentanediol 1.5, et par une faible distribution des temps de relaxation pour l'éthanediol.

De la représentation de $\log f_{c,1}$ en fonction de $1/T$ nous avons déduit l'energie d'activation du phénomène d'orientation dipolaire ([2]).

Les valeurs des paramètres caractérisant le premier domaine de dispersion sont données dans le tableau I.

TABLEAU I.

	t (° C).	$\varepsilon_{0,1}$.	$\varepsilon_{\infty,1}$.	$f_{c,1}$ (MHz).	E_1 (kcal/mole).
Éthanediol...	−20 (liq. surf.)	50,5 ± 0,5	7,2 ± 0,2	132 ± 7	7,5 ± 0,5
	0 (liq.)	46,2 ± 0,5	8,8 ± 0,2	370 ± 20	
	+25 (liq.)	41,8 ± 0,5	7,3 ± 0,2	1 230 ± 60	
Propane-diol-1.2...	−40	41,8 ± 0,5	9,6 ± 0,3	2,15 ± 0,07	11,6 ± 0,3
	0	32,6 ± 0,3	6,6 ± 0,2	98 ± 2	
	+25	29,9 ± 0,3	6,1 ± 0,2	460 ± 25	
Pentane-diol-1.5...	−20	33,5 ± 0,3	5,4 ± 0,2	7,8 ± 0,3	10,5 ± 0,3
	0	30,0 ± 0,3	5,4 ± 0,2	36,5 ± 1,5	
	+25	26,3 ± 0,2	5,2 ± 0,2	182 ± 5	

L'aspect des différents diagrammes conduit à admettre l'existence d'une ou plusieurs autres régions de dispersion à des fréquences plus élevées; nous avons retranché des valeurs expérimentales les valeurs prévues par la théorie de Debye pour le premier domaine de dispersion et analysé, comme précédemment, les valeurs résiduelles de ε' et ε''.

Le second domaine de dispersion présente, pour ces trois glycols, une distribution des temps de relaxation, d'importance variable suivant le produit et la température.

Le tableau II donne les valeurs obtenues par $\varepsilon_{0,2}$, $\varepsilon_{\infty,2}$, $f_{c,2}$, α (paramètre caractérisant l'importance de la distribution des temps de relaxation) et E_2.

Un troisième domaine de dispersion semble apparaître pour le propanediol-1.2 et le pentanediol-1.5, mais nous n'avons pu encore en déterminer les

paramètres caractéristiques; il ne nous semble pas possible d'affirmer l'existence d'un troisième domaine dans le cas de l'éthanediol.

TABLEAU II.

	t (°C).	$\varepsilon_{0,1}$.	$\varepsilon_{\infty,2}$.	$f_{c,2}$ (MHz).	α.	E_2 (kcal/mole).
Éthanediol...	−20 (liq. surf).	7,2 ± 0,4	3,9 ± 0,4	–	0,50 ± 0,04	–
	0 (liq.)	9,2 ± 0,3	4,7 ± 0,4	5500 ± 700	0,22 ± 0,02	–
Propane-diol-1.2...	−40	9,6 ± 0,3	3,5 ± 0,3	45 ± 3	0,38 ± 0,03	7,5 ± 0,8
	0	7,8 ± 0,3	4,6 ± 0,2	610 ± 40	0,19 ± 0,02	
Pentane-diol-1.5...	−20	5,4 ± 0,2	2,9 ± 0,2	650 ± 50	0,11 ± 0,02	3,8 ± 0,4
	0	5,4 ± 0,2	3,2 ± 0,2	910 ± 50	0,08 ± 0,02	
	+25	5,0 ± 0,2	3,2 ± 0,2	2200 ± 400	0,11 ± 0,02	

Nous avons comparé, à la température 20°C, les résultats obtenus sur les glycols avec ceux publiés par d'autres auteurs sur les monoalcools de même longueur de chaîne.

Le tableau III résume cette comparaison.

TABLEAU III.

	$\varepsilon_{0,1}$.	$\varepsilon_{\infty,1}$.	$f_{c,1}$ (MHz).	E_1 (kcal/mole).
Éthanol...........	25,0 (³)	4 à 4,5 (³)	1110 (³)	4,9 (⁴) (état surf.)
Éthanediol.........	42,8	7,8	1000	7,5
Propanol-1.........	21,3 (³)	4 (³)	300 (³)	5,3 (³)
Propanol-2.........	20,1 (⁵)	–	130 (⁵)	6,2 (⁴)
Propanediol-1.2....	30,4	6,1	420	11,6
Pentanol-1.........	15,4 (³)	3,45 (³)	222 (³)	8,8 (³)
Pentanediol-1.2.....	26,8	5,1	182	10,5

(¹) R. H. COLE, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 493; K. S. COLE et R. H. COLE, *id.*, 9, 1941, p. 341.

(²) GLASSTONE, EYRING, *Theorie of rate process.*, M. G. Graw Hill, 1941, p. 547.

(³) D'après les résultats rassemblés par BROT, MAGAT et Mme REINISCH, *Kolloïd. Z.*, 1953, p. 134.

(⁴) F. X. HASSION et R. H. COLE, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 1756.

(⁵) Valeur extrapolée d'après (⁴).

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Mesure de l'effet Hall dans les milieux anisotropes par la méthode des pointes.* Note de Mme **MICHELINE WINTENBERGER**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le dispositif à quatre pointes conductrices alignées permet l'étude des constantes de Hall de monocristaux sur lesquels on dispose de faces planes. Application à la chalcopyrite.

Nous avons décrit précédemment (1) l'utilisation de la « méthode des quatre pointes » pour la mesure des résistivités principales de monocristaux et précisé son intérêt, en particulier pour l'étude d'échantillons naturels : elle n'est pas destructive et limite les inconvénients dus aux défauts d'homogénéité des minéraux. Ceci nous a conduite à étudier l'emploi d'un dispositif similaire pour la détermination du signe et de la grandeur de l'effet Hall dans nos échantillons.

Nous considérons un cristal semi-infini limité par un plan P et, soumis à un champ magnétique uniforme **H**; par deux pointes en contact avec P, on fait circuler dans le cristal un courant d'intensité I.

Soit $\mathbf{C} = \Gamma\,\mathbf{grad}\,V$ le vecteur densité de courant électrique.

Pour tenir compte de l'effet du champ **H**, on écrit le tenseur Γ de conductibilité sous la forme

$$\Gamma(\mathbf{H}) = \Gamma^s(\mathbf{H}) + \Gamma^a(\mathbf{H}),$$

avec

$$\Gamma^s_{ij}(\mathbf{H}) = \Gamma^s_{ji}(\mathbf{H}) = \sigma_{ij} - A_{ijkl}H_kH_l + \ldots,$$
$$\Gamma^a_{ij}(\mathbf{H}) = -\Gamma^a_{ji}(\mathbf{H}) = -G_{ijk}H_k + \ldots.$$

La répartition du potentiel V dans le milieu est définie en outre par

(I) $\operatorname{div}\mathbf{C} = 0$;

(II) $\text{flux}_S\,\mathbf{C} = I$ à travers une surface entourant une source;

(III) $C_n = 0$ en tout point de P. C_n est la composante de **C** normale à P.

Nous considérons un repère cartésien $Oxyz$ dont les axes ont les directions des vecteurs propres de Γ^s. Le tenseur Γ prend alors la forme

$$\Gamma_{xyz} = \begin{vmatrix} \Gamma_{xx} & \Gamma_{xy} & -\Gamma_{zx} \\ -\Gamma_{xy} & \Gamma_{yy} & \Gamma_{yz} \\ \Gamma_{zx} & -\Gamma_{yz} & \Gamma_{zz} \end{vmatrix}.$$

On peut définir un repère OXYZ tel que OX et OY soient dans le plan P, OX étant la ligne des sources, et tel que le changement de coordonnées pour un vecteur écrit sous forme contrevariante s'écrive :

$$\begin{vmatrix} X \\ Y \\ Z \end{vmatrix} = [\alpha] \begin{bmatrix} \Gamma_{xx}^{-\frac{1}{2}} & 0 & 0 \\ 0 & \Gamma_{yy}^{-\frac{1}{2}} & 0 \\ 0 & 0 & \Gamma_{zz}^{-\frac{1}{2}} \end{bmatrix} \cdot \begin{vmatrix} x \\ y \\ z \end{vmatrix},$$

avec $[\alpha]$ unitaire

Dans ce repère, la condition (I) s'écrit

$$\Delta V(XYZ) = 0$$

et Γ prend la forme

$$\Gamma(XYZ) = \begin{vmatrix} \Gamma & \Gamma_{XY} & -\Gamma_{ZX} \\ -\Gamma_{XY} & \Gamma & \Gamma_{YZ} \\ \Gamma_{ZX} & -\Gamma_{YZ} & \Gamma \end{vmatrix}. \quad \text{avec} \quad \Gamma = (\Gamma_{xx}\Gamma_{yy}\Gamma_{zz})^{\frac{1}{3}}.$$

La condition (III) conduit à prendre une solution de la forme [Bateman ([2])]

$$V=\frac{1}{R_1}\sum_{n=0}^{n\infty}(a_n\cos n\varphi_1+b_n\sin n\varphi_1)\left(\operatorname{tg}\frac{\theta_1}{2}\right)^n-\frac{1}{R_2}\sum_{n=0}^{n\infty}(a_n\cos n\varphi_2+b_n\sin n\varphi_2)\left(\operatorname{tg}\frac{\theta_2}{2}\right)^n,$$

où, X_0 et $-X_0$ étant les abscisses des sources

$$R_1\cos\varphi_1\sin\theta_1=X-X_0,\qquad R_1\sin\varphi_1\sin\theta_1=Y,\qquad R_1\cos\theta_1=Z;$$
$$R_2\cos\varphi_2\sin\theta_2=X+X_0,\qquad R_2\sin\varphi_2\sin\theta_2=Y,\qquad R_2\cos\theta_2=Z.$$

Les coefficients a_n et b_n sont fonctions des termes du tenseur Γ. On peut montrer que les rapports a_{n+1}/a_n et b_{n+1}/b_n sont de l'ordre de Γ_{ij}/Γ.

Dans le montage expérimental, on peut placer le deuxième couple de pointes destiné à mesurer une tension de diverses manières. En particulier, on obtient une bonne sensibilité avec le dispositif à quatre pointes alignées, équidistantes, dans l'ordre ABCD. Soit S la distance entre deux pointes consécutives, mesurée sur OX.

Si A et D sont les amenées de courant :

$$V_B-V_C=\frac{1}{S}(a_0+a_2+\ldots).$$

Si A et C sont les amenées de courant :

$$V_B-V_D=\frac{1}{S}\left(\frac{2}{3}a_0-\frac{8}{3}a_1+\frac{2}{3}a_2+\ldots\right).$$

Or, en première approximation :

$$a_0=\frac{I}{2\pi\Gamma}\qquad a_1=\frac{I}{2\pi\Gamma^2}\Gamma_{XZ}.$$

On voit donc que la première disposition permet l'étude de Γ^s et la seconde l'étude de Γ^a.

Un tel dispositif pourrait ainsi permettre, en faisant varier la direction de la sonde, et la direction, le sens et l'intensité de **H**, d'étudier les différents termes de Γ en utilisant un nombre minimum de sections planes dans le cristal.

D'autre part, dans le cas particulier d'un corps isotrope de résistivité ρ et si **H** est assez petit, on peut confondre les directions des deux repères. Si **H** est dirigé suivant Oy on peut tirer la constante de Hall $R=\rho^2 G_{zxy}$ ([3]) de la relation

$$V_B-V_D=\frac{I}{3\pi s}(\rho-4RH),$$

s étant la distance entre deux pointes consécutives.

Nous avons utilisé la sonde à quatre pointes pour la mesure de l'effet Hall dans la chalcopyrite. Pour des champs allant jusqu'à 15 000 Oe, les différences de potentiel dues à l'effet Hall sont au maximum de l'ordre du millivolt, et

sont sensiblement proportionnelles à H. De plus, $V_B - V_C$ ne dépend pas de H à la précision des mesures.

D'autre part, la variation des effets en fonction de la direction est du même ordre de grandeur que celle obtenue par de petites translations de la sonde et due aux hétérogénéités de l'échantillon. Nous n'avons donc pu définir qu'une seule constante de Hall R par échantillon, alors que la symétrie $\overline{4}2m$ permet deux constantes indépendantes.

Pour les quatre échantillons que nous avons étudiés jusqu'à présent, le signe de l'effet Hall est le même, et est celui qui correspond à une conductivité par électrons. Quantitativement, nous avons trouvé les résultats suivants :

Échantillon	1.	2.	3.	4.
$\rho(\Omega\,\text{cm})$	0,1	0,5	0,7	0,8
R(ml/cb)	4	12	15	14

(1) M. WINTENBERGER, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1801.

(2) H. BATEMAN, *Partial differential equations of mathematical physics Dover*, New York.

(3) H. S. JURETSCHKE, *Acta. Cryst.*, 8, 1955, p. 716.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Analyse des courbes cinétiques des réactions : $A_{\text{solide}} + B_{\text{gaz}} \rightarrow C_{\text{solide}}$.* Note de M. **PIERRE BELIN**, présentée par M. Eugène Darmois.

Pour des pellicules recouvrantes d'épaisseur d'au moins quelques microns, l'accroissement de masse m par unité de surface d'un échantillon solide A présentant la symétrie plane, soumis à l'attaque d'un gaz B générateur d'une nouvelle phase solide C, peut souvent s'exprimer en fonction du temps t par la relation parabolique générale (1) :

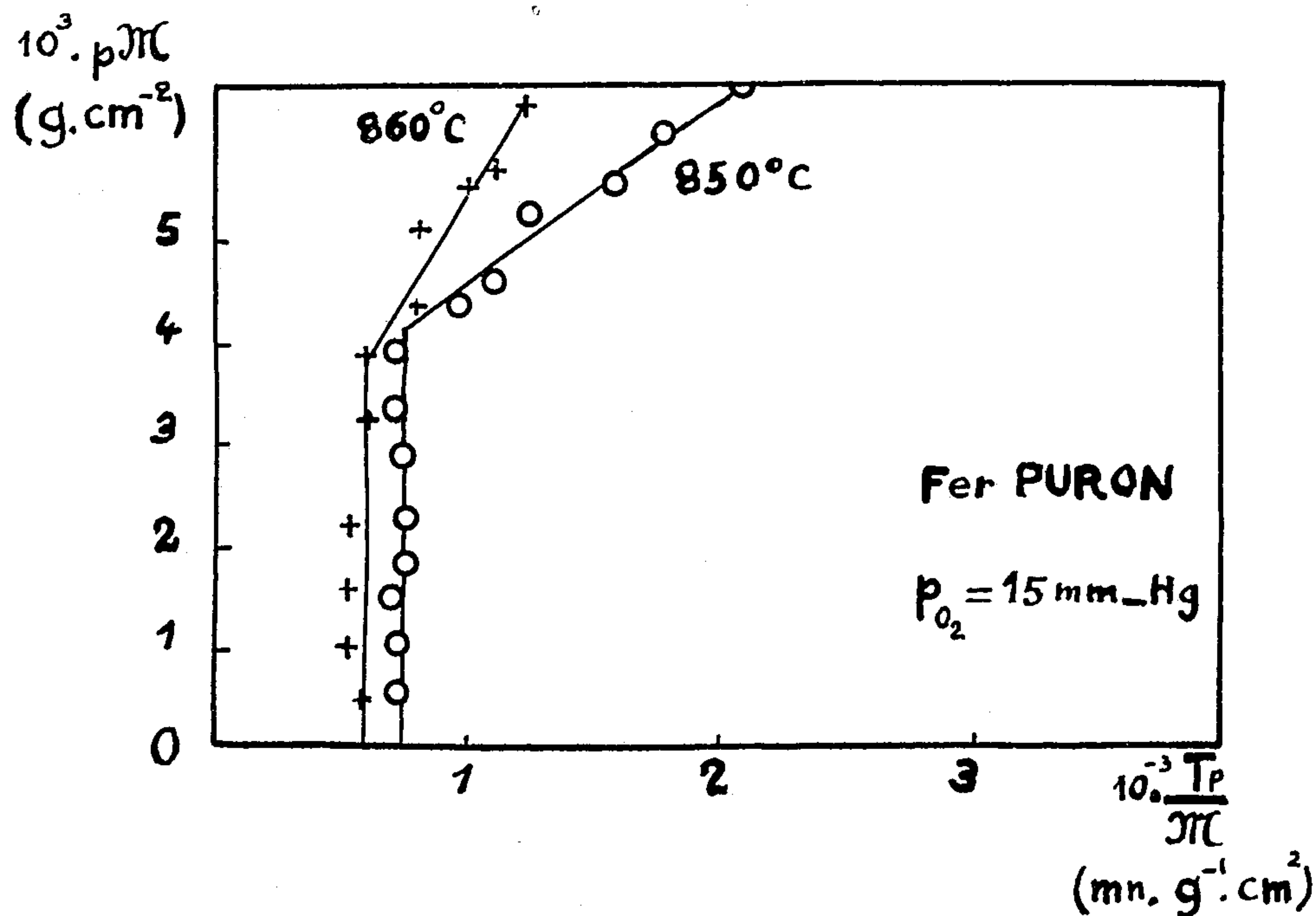
$$m^2 + 2k_2 m + k_3 = 2k_1 t, \tag{1}$$

dans laquelle $2k_1 = k_D$ est un paramètre caractéristique de la vitesse de la diffusion dont la phase C est le siège ; $k_1/k_2 = k_R$, un paramètre caractéristique des vitesses des dissolutions enrichissant cette phase à ses limites interfaciales ; k_3, une constante empirique éventuelle, ordinairement négative, introduite par Feitknecht (2) et dont la signification, liée à des perturbations initiales diverses (3) n'est pas celle d'une simple constante d'intégration.

Le calcul de ces paramètres à partir des courbes expérimentales n'offre aucune difficulté lorsque soit la diffusion ($1/k_R \simeq 0$), soit les dissolutions interfaciales ($1/k_D \simeq 0$) sont pratiquement régulatrices, puisque l'une ou l'autre des représentations (m^2, t) et (m, t) est alors linéaire. Quand il n'en est pas ainsi, les procédés classiques d'interpolation (4) sont plus laborieux et de

précision moindre. La méthode ici proposée remédie tout d'abord à ces deux inconvénients.

Si sur une parabole d'équation (1) on choisit des points P_0, P_1, ..., P_n dont les ordonnées sont en progression arithmétique de raison $\mathfrak{M}$, les différences



premières Δt_i des abscisses forment elles aussi une progression arithmétique dont la raison est égale à $\mathfrak{M}^2/k_1$. Pour le rang p, on aura donc

$$\Delta t_p = \Delta t_0 + p\frac{\mathfrak{M}^2}{k_1} \qquad \text{où} \qquad p\mathfrak{M} = k_1\left(\frac{\Delta t_p}{\mathfrak{M}}\right) - k_1\left(\frac{\Delta t_0}{\mathfrak{M}}\right).$$

Par suite, quand en portant sur un diagramme $p\mathfrak{M}$ en fonction de $\Delta t_p/\mathfrak{M}$ on obtient une droite de pente a, la loi cherchée et parabolique et la constante k_1 est égale à a ; quand on obtient une droite parallèle à l'axe des ordonnées, le régime est linéaire et la valeur de k_R est égale à $\mathfrak{M}/\Delta t_0$ puisque dans ce cas $\Delta t_p = \Delta t_0$.

Les constantes k_2 et k_3 s'expriment en fonction des coordonnées du sommet S de la parabole ainsi géométriquement définie : $k_2 = -m_S$ et $k_3 = m_S^2 + 2k_1 t_s$. Pour déterminer le rang $i = s$ du sommet, on écrit que l'abscisse y est minimale :

$$s = \frac{1}{2}\left(1 - 2\frac{k_1\,\Delta t_0}{\mathfrak{M}^2}\right); \qquad m_S = m_0 + s\mathfrak{M}; \qquad t_S = t_0 + s\left(\Delta t_0 + \frac{s-1}{2}\,\frac{\mathfrak{M}^2}{k_1}\right).$$

Ainsi, pour représenter l'oxydation du cobalt par l'oxygène pur sous 1 atmo-

sphère à 1 293° K, G. Valensi [4] avait proposé une relation parabolique avec $k_3 = 0$; $k_D = 6,7.10^{-4}$ g^2.cm^{-4}.h^{-1}; $k_R = 1,5.10^{-2}$ g.cm^{-2}.h^{-1}. L'application de notre méthode fait cependant apparaître l'existence d'une constante $k_3 = 0,5.10^{-4}$ g^2.cm^{-4}, *positive* dont la valeur diminue lorsque l'expérience est effectuée à température plus élevée. Elle traduit donc l'existence d'une brève période d'induction, probablement liée à la formation des premiers germes, selon les idées actuelles [5]. Elle fournit en outre $k_D = 6,6.10^{-4}$; $k_R = 1,8.10^{-2}$, valeurs qui, bien qu'en accord substantiel avec celles obtenues par interpolation classique, sont certainement meilleures.

Nos propres recherches expérimentales sur l'oxydation d'un fer Puron, contenant 0,04 % d'oxygène dissous, depuis 800 jusqu'à 860° C, sous pression d'oxygène pur de 15 mm Hg, accusent deux régimes successifs distincts (*voir* figure pour 850 et 860° C). Le premier, s'étendant sur moins de 5 mn, est purement linéaire : il semble traduire l'établissement rapide d'une couche continue par oxydation des aspérités superficielles du métal ou remplissage des failles entre les premiers îlots d'oxyde. Une méthode d'analyse moins sensible ne dénoterait qu'une constante k_3 négative. Le second, parabolique, implique une diffusion lente, pratiquement seule régulatrice ($1/k_R \simeq 0$).

En résumé, on voit donc l'intérêt de cette nouvelle méthode de dépouillement des résultats expérimentaux pour déceler les processus préliminaires caractérisant le début des réactions hétérogènes.

(1) G. Valensi, *J. Chim. Phys.*, 47, 1950, p. 489; M. Billy et G. Valensi, *ib.*, 53, 1956, p. 832.

(2) W. Feitknecht, *Z. Electrochem.*, 35, 1929, p. 142.

(3) E. A. Gulbransen et K. Andrew, *J. Electrochem. Soc.*, 98, 1951, p. 241; W. J. Moore, *J. Electrochem. Soc.*, 100, 1953, p. 302.

(4) G. Valensi, *Métaux et corrosion*, 303, 1950, p. 283.

(5) J. Bardolle et J. Bénard, *Comptes rendus*, 232, 1951; *Rev. Métal.*, 49, 1952, p. 613.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude des constantes diélectriques de certains liquides organiques en présence de gaz à différentes pressions.* Note (*) de MM. **Flavien Lazarre** et **Grégoire Volovick**, transmise par M. René Thiry.

Étude des variations de la constante diélectrique des liquides : benzène, cyclohexane, paraxylène en présence de gaz protoxyde d'azote; benzène, cyclohexane en présence de gaz carbonique en fonction de la pression.

Les mesures ont été faites par une méthode de pont en courant alternatif. Un régulateur de tension à fer saturé alimente le dispositif de mesure qui comprend : *a.* un pont « twin T G.R. 821 A » ; *b.* un amplificateur détecteur couplé à un voltmètre à lampe, permettant une précision de lecture de 5.10^{-2} pF ;

c. une cellule à liquide « Cs 501 Ferisol » contenant 21 ml d'hydrocarbure, enfermée dans l'enceinte soumise à la pression. Cette enceinte est elle-même immergée dans un thermostat à huile réglé à 25°C ± 0,1. Un étalonnage préalable de la cellule en fonction du remplissage permet de déterminer sa capacité électrique ainsi que celle des connexions. Pour un remplissage de 21 ml (remplissage initial que nous avons adopté), la capacité de la cellule a été trouvée égale à 39,45 pF. Une variation de volume de ± 10 % entraîne une variation de capacité de ± 0,2 % et une augmentation de volume de 30 % entraîne une augmentation de capacité de 0,5 %. En prenant pour le benzène à 25°C, $\varepsilon = 2{,}2727$ (d'après Hartshorn et Oliver) on trouve pour le cyclohexane à 25°C, $\varepsilon = 2{,}109$ [2,012 d'après Hooper et Krauss (1)] et pour le paraxylène $\varepsilon = 2{,}264$ [2,268 d'après Pyle (3)]. Nous avons étudié le benzène et le cyclohexane soumis à différentes pressions en présence de O_2, N_2, C_2H_4, CO_2 et N_2O et le paraxylène en présence de N_2O.

Les tableaux I, II et III donnent la valeur de la constante diélectrique du mélange résultant de la dissolution du gaz dans le liquide, les mesures étant faites au bout d'un temps suffisant pour être arrivé à saturation.

TABLEAU I.

Pression (kg/cm²).	ε constante diélectrique liquide + gaz.		
	O_2.	N_2.	C_2H_4.
0	2,273	2,273	2,273
20	–	–	2,286
40	2,285	2,287	2,300
80	2,289	2,291	–

TABLEAU II.

Pression (kg/cm²).	ε constance diélectrique liquide + N_2O.		
	Benzène.	Cyclohexène.	Paraxylène.
0	2,273	2,019	2,264
10	2,223	1,985	2,230
20	2,171	1,952	2,174
30	2,101	1,917	2,091
40	2,072	1,850	2,021
50	2,068	1,796	1,995

TABLEAU III.

Pression (kg/cm²).	ε constante diélectrique liquide + CO_2.		Pression (kg/cm²).	ε constante diélectrique liquide + CO_2.	
	Benzène.	Cyclohexane.		Benzène.	Cyclohexane.
0	2,273	2,019	30	2,106	1,945
10	2,228	2,005	40	2,052	1,905
20	2,176	1,978	50	2,038	1,804

Nous avons tenu compte de l'effet de pression sur le passage de courant, effet qui atteint 10^{-4} pF à 80 kg/cm². Nous avons négligé les effets de pressions sur les fluides, effets qui sont très faibles dans la gamme de pressions utilisées (de l'ordre de $\pm 0,12 . 10^{-3}$ kg/cm²).

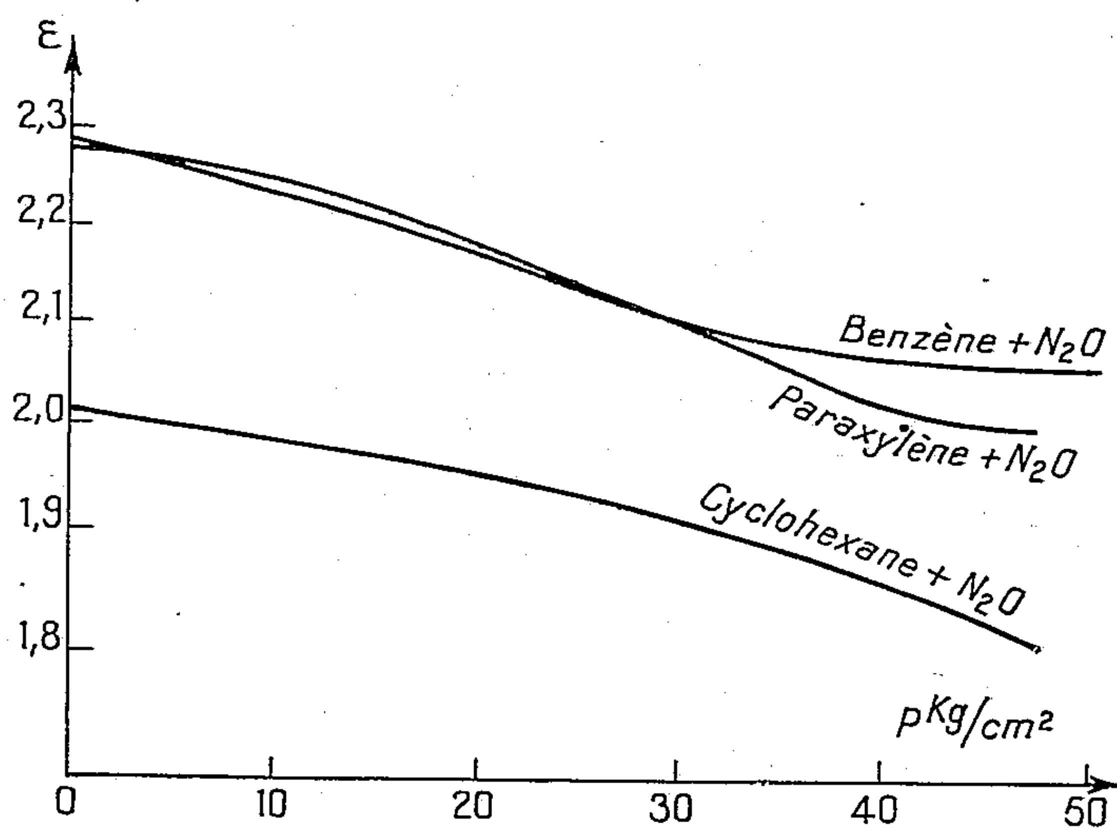


Fig. 2.

Les valeurs du tableau I sont celles du benzène en présence de O_2, N_2, C_2H_4 en prenant toujours la capacité égale à 39,45 quelle que soit la pression, donc sans tenir compte d'un éventuel ΔV entraîné par la dissolution.

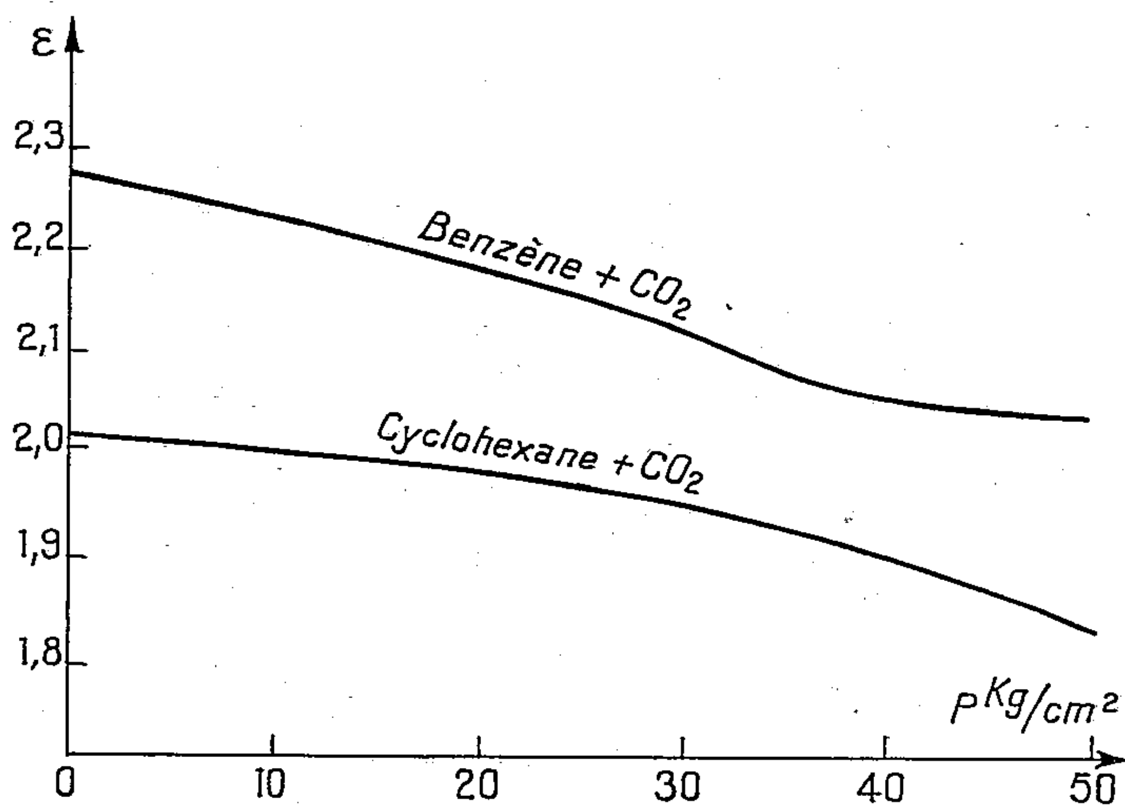


Fig. 3.

En effet, d'après ce qu'on connaît de $\Delta V/V$(H_2-alcool) (²) celui-ci est très faible dans le domaine de la pression où nous travaillons.

Dans les tableaux II et III et les figures correspondantes nous donnons les valeurs pour les mélanges : benzène + N_2O; cyclohexane + N_2O; benzène + CO_2, cyclohexane + CO_2, paraxylène + N_2O. Les valeurs ont été calculées en prenant la capacité corrigée, tenant compte du ΔV entraîné par la dissolution.

En effet, nous avons mesuré par ailleurs la variation de volume de benzène en présence de CO_2 à la température ambiante jusqu'à 30 kg/cm². Nous avons trouvé approximativement $\Delta V/V = 7\ \%$ à 8 kg/cm² et $\Delta V/V = 15\ \%$ à 22 kg/cm².

Cette variation est assez importante pour justifier la correction de capacité dont la valeur passe de 39,45 pF pour un remplissage de 21 ml à 39,70 pF pour un remplissage de 28 ml, correspondant à un $\Delta V/V = 33\ \%$.

Conclusion. — Les mesures que nous avons faites montrent donc un considérable abaissement de la constante diélectrique des hydrocarbures mis en présence de CO_2 et N_2O, abaissement lié à une importante dissolution de ces gaz.

(*) Séance du 9 avril 1958.

(1) J. I. Hooper et C. A. Krauss, *J. Amer. Chem. Soc.*, 46, 1934, p. 2265.

(2) A. Michels, W. De Graaff et J. van der Somme, *App. Scient. Res.*, A 4, 1953, p. 105.

(3) Pyle, *Phys. Rev.*, 38, 1931, p. 1057.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Copolymérisation du vinylsulfonate de sodium.* Note (*) de M. **Jacques Bourdais**, présentée par M. Jacques Duclaux.

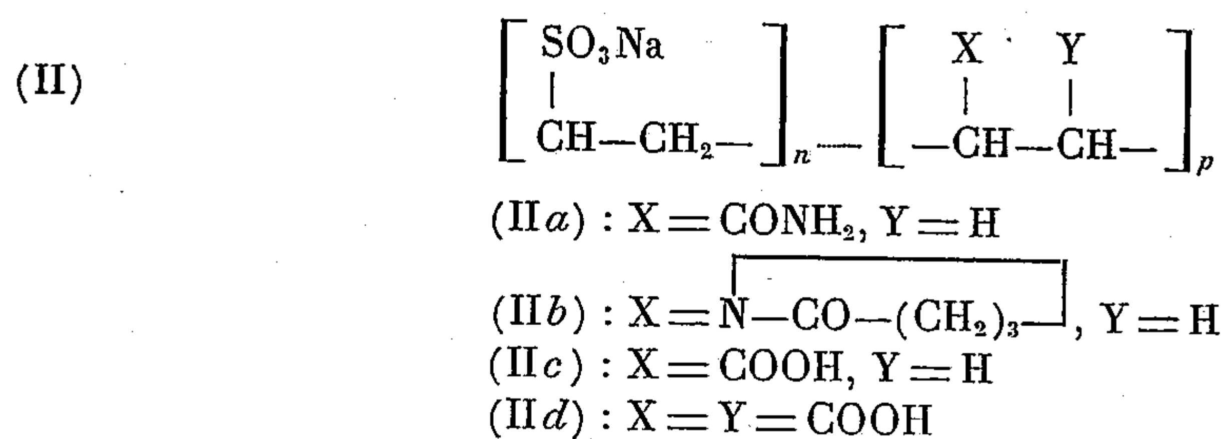
La copolymérisation du vinylsulfonate de sodium avec un second monomère, ionisable ou non ionisable, a été étudiée. Certains des copolymères obtenus possèdent simultanément, sur leur molécule, des groupes $—SO_3H$ et —COOH dont on décrit les propriétés ioniques.

Le peu de données qu'on trouve dans la littérature sur la copolymérisation du vinylsulfonate de sodium (I), et d'autre part, l'intérêt que peuvent présenter les polymères sulfoniques obtenus à partir de (I), par analogie avec certains colloïdes sulfatés naturels (1), (2), nous ont amené à étudier les copolymères de (I) et d'un second monomère hydrosoluble. Deux de ces copolymères (formules II*a* et II*c*) viennent d'être étudiés par Breslow et Kutner (3), qui indiquent, par ailleurs, n'avoir pu préparer le copolymère (II*d*).

(I) 
$CH_2{=}CH{-}SO_3Na.$

Nous avons copolymérisé (I) avec les monomères suivants : (*a*) Acrylamide, (*b*) N-vinylpyrrolidone, (*c*) Acide acrylique, (*d*) Acide maléique, et obtenu

les copolymères correspondants de formule (II) :



(II) $\left[\begin{array}{l}SO_3Na \\ | \\ CH-CH_2-\end{array}\right]_n-\left[\begin{array}{l}\ X\ \ \ Y \\ \ |\ \ \ \ | \\ -CH-CH-\end{array}\right]_p$

(II*a*) : $X = CONH_2$, $Y = H$

(II*b*) : $X = N-CO-(CH_2)_3-$ (cycle), $Y = H$

(II*c*) : $X = COOH$, $Y = H$

(II*d*) : $X = Y = COOH$

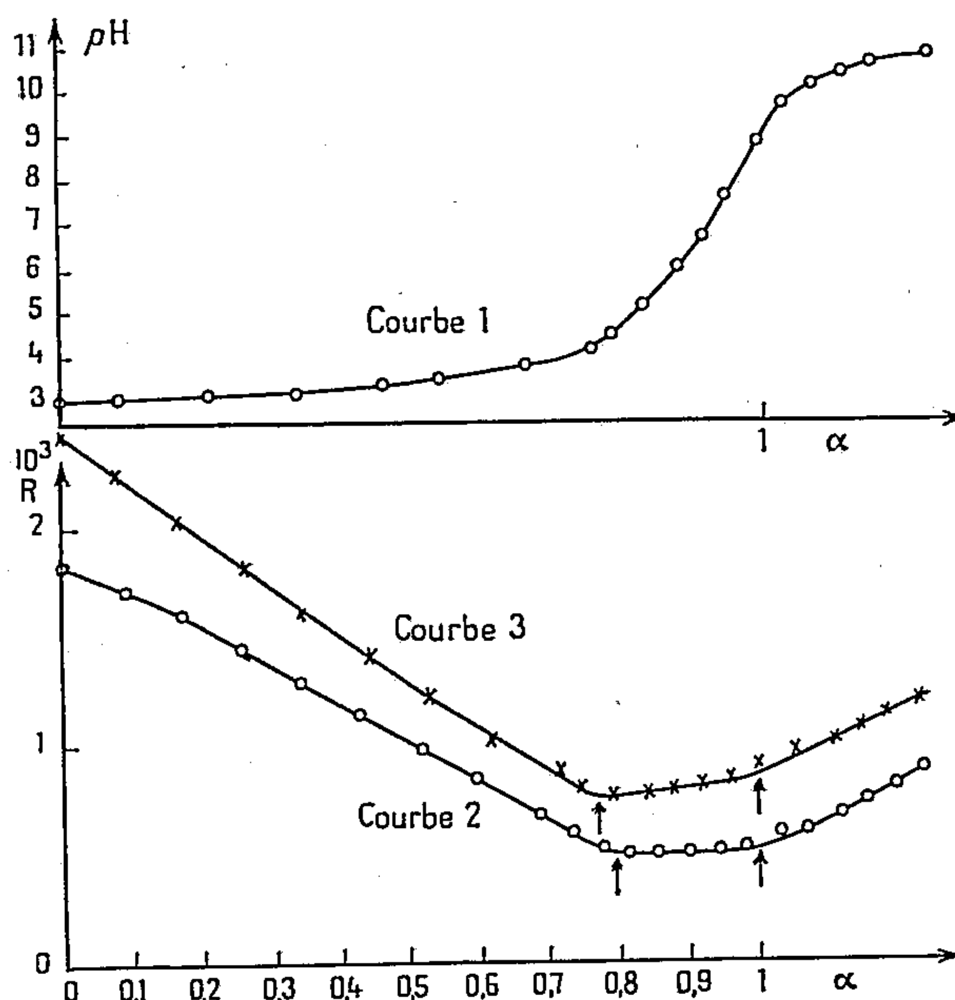
1. *Préparation des copolymères* (II). — La copolymérisation, de même que la polymérisation simple, du vinylsulfonate de sodium ont lieu assez difficilement, et, en solution aqueuse diluée tout au moins ([3]), conduisent à des rendements en polymère et à des degrés de polymérisation faibles; la même observation avait été faite par Bourdais ([4]) pour la copolymérisation de l'acrylate de sodium : dans ces deux cas, la faible réactivité du monomère ionisé a été attribuée à la répulsion électrostatique qu'exerce sur lui la chaîne polyionique du polymère en croissance. La pureté de (I) joue un rôle important : nous avons constaté que (I), préparé à partir du 2-bromoéthanesulfonate de sodium, doit être totalement débarrassé des traces d'ions Br^- qui demeurent après cristallisation et qui inhibent la polymérisation; ceci est obtenu par agitation de (I) avec AgOH.

Les copolymères (II) ont été obtenus par polymérisation des mélanges, en solution aqueuse à 20 %, de (I) et du comonomère, dans les conditions indiquées par le tableau (I). Le catalyseur, utilisé à raison de 1-2 % par rapport aux monomères, était, dans le cas du système redox, un mélange équimoléculaire de $S_2O_8K_2$ et de $S_2O_5K_2$. Les copolymères, obtenus à l'état de sels de sodium des acides polysulfoniques, ont été analysés : *a*. par dosage du soufre; *b*. par dosage de l'azote pour (II*a*) et (II*b*); *c*. par titrage conductimétrique des groupes —COOH pour (II*c*) et (II*d*); leur composition, ainsi que la composition du mélange initial des monomères, exprimées en fraction molaire de (I), m_1 et M_1 respectivement, sont données dans le tableau I. La comparaison des valeurs de m_1 et M_1 permet de classer les différents monomères, selon leur réactivité par rapport à (I), dans l'ordre : Acrylamide $\geq$ Acide acrylique $>$ N-vinylpyrrolidone $>$ (I) $>$ Acide maléique.

Copolymère.	M_1.	m_1.	Température de polymérisation (°C).	Catalyseur.	Durée de polymérisation.	Rendement. (%).	η_{sp}.
(II*a*)....	0,31	0,08	50	redox	5 mn	40	0,77
(II*b*)....	0,43	0,378	65	H_2O_2	15 h	60	0,20
(II*b*)....	0,76	0,70	50	H_2O_2	48 h	45	
(II*c*)....	0,50	0,186	85	redox	72 h	20	0,25
(II*d*)....	0,285	0,88	50	redox	24 h	12	0,10

2. *Propriétés des copolymères* (II). — La viscosité spécifique η_{sp} des copolymères (II) a été mesurée, dans l'eau, en fonction de leur concentration C : dans ces conditions, η_{sp}/C augmente par dilution, comme ceci s'observe généralement pour les polyélectrolytes : η_{sp}, pour $C = 1\%$, est donnée dans le tableau (I).

Du point de vue de leurs solubilités, les copolymères (II) présentent un net caractère hydrophile : ils sont solubles dans l'eau, le méthanol et les solvants, tels que la dyméthylformamide et l'acide acétique, connus pour former des liaisons hydrogène avec le soluté; ils sont, au contraire, insolubles dans l'acétone, le benzène, les éther-oxydes.



Nous avons étudié l'association des ions H^+ aux groupes $—SO_3^-$ et $—COO^-$ des copolymères (II) obtenus sous forme de polyacides après plusieurs dialyses, contre ClH dilué, de leurs sels de sodium.

Des titrages par NaOH, potentiométriques (dans ClNa 0,05 N) et conductimétriques (dans l'eau pure), de ces polyacides à des concentrations voisines de 1.10^{-3} N ont été effectués : la mesure potentiométrique du pH (électrode de verre) montre que, pour tous les copolymères, le groupe $—SO_3H$ est totalement dissocié, tandis que, pour les copolymères (II *c*) et (II *d*), le groupe —COOH est moins dissocié que celui des acides carboxyliques simples, acide propionique ou succinique, ayant même structure que l'unité monomère de (II *c*) et (II *d*) respectivement : ce dernier phénomène traduit l'existence d'interactions électrostatiques entre les différents groupes chargés $—COO^-$ et $—SO_3^-$ de la macromolécule, provoquant une rétention accrue

des ions H^+ au voisinage de ces groupes. Cependant, malgré la grande différence de leur degré de dissociation, les deux groupes $—SO_3H$ et $—COOH$ ne peuvent être titrés, en présence l'un de l'autre, que par conductimétrie.

Ces résultats apparaissent, dans le cas du copolymère (II *d*), sur les courbes de la figure 1 donnant, en fonction du degré de neutralisation α de (II *d*), d'une part le pH (courbe 1), d'autre part la conductance de la solution (courbe 2) : la courbe 2 est semblable à la courbe 3 de titrage conductimétrique d'une solution de $SO_4H_2 +$ acide succinique dont la composition reproduit celle de (II *d*) en groupes $—SO_3H$ et $—COOH$.

L'analyse de la courbe de pH indique que le copolymère (II*d*) possède trois fonctions acide de forces différent escorrespondant : *a*. aux groupe $-SO_3H$ totalement dissocié et pour lequel le coefficient d'activité des ions H^+ est égal à 0,96 : *b*. aux deux groupes $—COOH$ de l'unité monomère d'acide succinique, dont nous avons calculé les pK′ de dissociation, comme pour un diacide, mais en extrapolant leurs valeurs à degrés de neutralisation nul et égal à 1/2 respectivement, (l'activité des anions a été confondue avec leur concentration) : ces pK′ sont égaux à 4,28 et 6,7, supérieurs aux pK′, 4,16 et 5,65, que nous avons mesurés pour l'acide succinique.

(*) Séance du 14 avril 1958.

(1) M. B. Mathews, *Arch. Biochem. Biophys.*, 42, 1953, p. 41 et 43, 1953, p. 181.

(2) M. L. Wolfrom, R. Montgomery, J. V. Karabinos et P. Rathgeb, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 5796.

(3) D. S. Breslow et A. Kutner, *J. Polym. Sc.* 27, 1958, p. 295.

(4) J. Bourdais, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 485.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Adsorption d'eau et réhydratation des alumines activées.* Note de M. **Denis Papee**, transmise par M. Paul Pascal.

L'adsorption irréversible de vapeur d'eau vient compliquer dans le cas des alumines activées l'interprétation des isothermes d'adsorption. On examinera dans quelles conditions ces isothermes peuvent être utilisées pour la mesure de la surface ainsi que l'incidence sur celle-ci du phénomène de réhydratation.

1. Adsorption irréversible et mesure de la surface spécifique. — Au cours d'une étude antérieure (1) l'examen des isothermes d'adsorption d'eau d'alumines activées a révélé que la première isotherme constitue la somme d'un phénomène physique et d'un phénomène irréversible. Ce dernier se poursuit lorsque la pression relative de vapeur d'eau augmente et s'achève au plus tard lorsque l'isotherme a été parcourue jusqu'à la pression de saturation. Cette première isotherme ne peut être utilisée en principe pour le calcul de la surface spécifique au moyen de l'équation B. E. T. On peut par contre appliquer cette

méthode au cycle reproductible d'adsorption-désorption obtenu ensuite où seule l'adsorption physique est en jeu.

Nous examinerons l'incidence de l'adsorption irréversible sur les mesures de surface effectuées à partir des isothermes d'eau à 25° et d'azote à —195°, en utilisant respectivement pour encombrement des 2 mol les valeurs de 10,6 et 16,2 $Å^2$.

Les isothermes sont décrites dans l'ordre suivant :

— isotherme d'azote sur le produit initial;

— première isotherme d'eau puis dégazage à 25° jusqu'à obtention d'une pression d'équilibre inférieure à 10^{-2} mm Hg et détermination de l'adsorption irréversible (A. I.);

— deuxième isotherme d'eau après adsorption irréversible.

— isotherme d'azote après adsorption irréversible.

Les surfaces sont rapportées à 1 g du produit initial. Entre parenthèses : surfaces calculées à partir de la première isotherme d'eau.

A : Hydrargillite déshydratée 4 h à 250° : Al_2O_3. 0,6 H_2O.

B : Pseudoboehmite (gel), déshydratée 50 h à 400° sous vide : Al_2O_3.0,2 H_2O.

C : Hydrargillite, déshydratée 60 h à 180° sous vide : Al_2O_3.0,6 H_2O.

TABLEAU I.

	Échantillon.	Surface (m^2/g) H_2O.	Surface (m^2/g) N_2.	Rayon de pore (Å).
A	Initial	(250)	280	$r_1 \# 10$; $r_2 \# 20$
A	Après A. I. (3,5 %)	235	260	
B	Initial	(400)	330	20 à 40
B	Après A. I. (12,9 %)	250	230	
C	Initial	(450)	120	$r < 10$
C	Après A. I. (12,5 %)	135	8	

Alumine A. — La surface à l'azote varie peu sous l'effet de l'adsorption irréversible. Une valeur du même ordre est fournie par l'adsorption d'eau aussi bien à partir de la première isotherme qu'après adsorption irréversible. L'existence de celle-ci entraîne deux erreurs dont l'effet est opposé et qui arrivent à se compenser.

— d'une part cette eau vient s'ajouter à l'adsorption physique; elle atteint près de 2 % en poids dans le domaine où s'achève la formation du film monomoléculaire qui représente pour sa part 7 % environ;

— d'autre part elle provoque une élévation de la chaleur nette d'adsorption E_1-E_L qui est de 2 000 cal/mole pour la première isotherme et de 1 500 cal/mole pour le phénomène purement physique de la deuxième. De ce fait le calcul du volume monomoléculaire par l'équation B. E. T. qui fait intervenir une valeur moyenne de E_1-E_L, tend à ne plus prendre en considération, lorsque cette

valeur augmente, les portions de surface où la chaleur d'adsorption est la plus faible.

Alumine B. — Pour ce produit l'adsorption irréversible entraîne une réduction de 30 % de la surface à l'azote. L'adsorption d'eau sur la deuxième isotherme fournit sensiblement la même surface. Par contre le chiffre calculé à partir de la première isotherme n'a plus guère la signification d'une surface en raison de la perturbation apportée par l'adsorption irréversible.

Alumine C. — La texture fine de ce produit est plus accessible à l'eau qu'à l'azote. Ici également le chiffre obtenu à partir de la première isotherme d'eau n'a plus la signification d'une surface.

En résumé l'adsorption irréversible d'eau complique de la façon suivante l'interprétation des isothermes :

— lorsqu'elle n'est pas importante les erreurs qu'elle entraîne dans l'application de la théorie B. E. T. se compensent sensiblement et les surfaces mesurées à partir de la première ou de la deuxième isotherme d'eau sont voisines de la surface mesurée à l'azote;

— lorsqu'elle dépasse 4 à 5 % elle provoque une réduction notable de la surface mesurée à l'azote. D'autre part le calcul à partir de la première isotherme d'eau perd toute signification;

— dans le cas d'une texture très fine la surface déjà peu accessible à l'azote, peut devenir pratiquement inaccessible après adsorption irréversible d'eau.

2. ADSORPTION D'EAU ET RÉHYDRATATION. — Le phénomène d'adsorption irréversible, qui se manifeste avec une intensité variable dans le cas de divers composés minéraux, constitue pour les alumines activées l'amorce d'une réorganisation cristalline dont la vitesse est très faible en phase vapeur, plus élevée en phase liquide, et qui conduit à la formation de bayerite. Ce phénomène est particulièrement important dans le cas de l'alumine de transition ρ, qui peut être obtenue à l'état pur par décomposition thermique à 180° sous vide d'une hydrargillite fine de surface spécifique égale à quelques mètres carrés par gramme ([2]).

L'immersion de l'alumine ρ dans l'eau à 25° entraîne une fixation d'eau de plus de 35 % avec transformation du solide en bayerite. Le tableau II indique les variations de la surface mesurée à l'azote et de la teneur en bayerite dosée par diffraction de rayons X.

TABLEAU II.

Traitement.	S (m^2/g).	Bayerite (%).
Produit initial	187	–
Après saturation et dégazage à 25° (A. I. 20 %)	20	–
Après réhydratation dans l'eau à 25° :		
durée 1 jour	190	65
» 2 jours	163	72
» 3 »	126	79

Après une réhydratation de 65 %, le solide possède encore une surface voisine de la surface initiale, alors que l'adsorption irréversible, correspondant pourtant à une fixation d'eau plus faible, entraîne une réduction considérable de la surface. Un comportement analogue a été observé pour l'alumine C. L'augmentation de surface qui accompagne la réhydratation traduit le réarrangement de l'eau d'adsorption irréversible en un réseau cristallin de bayerite plus compact et plus accessible à l'adsorption.

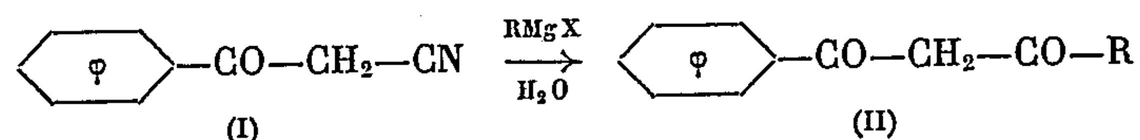
Lorsque la réhydratation se poursuit, la surface diminue. Une transformation pratiquement quantitative en bayerite est atteinte en 7 à 14 jours. Le solide obtenu réunit une perfection structurale poussée à une grande finesse de texture (surface voisine de 50 m^2/g) et sa préparation met en lumière le caractère exceptionnel de l'alumine ρ.

(1) D. Papee, *Thèse*, Paris, 1953; *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 14.
(2) D. Papée et R. Tertian, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 983.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses à partir de la cyano-2 cyclopentanone. Préparation de β-dicétones et d'acides ε-cétoniques.* Note (*) de M. **Maurice Lamant**, présentée par M. Marcel Delépine.

La cyano-2 cyclopentanone réagit avec les organomagnésiens aliphatiques en donnant, avec de bons rendements, les acyl-2 cyclopentanones. On isole également une petite quantité d'acides ε-cétoniques formés par l'ouverture du cycle.

L'action des organomagnésiens mixtes sur les nitriles β-cétoniques, a fait l'objet de travaux peu nombreux. Mavrodin (1), à partir du benzoylacétonitrile (I), isole des dicétones-β (II) ($R = C_2H_5$ et C_6H_5).

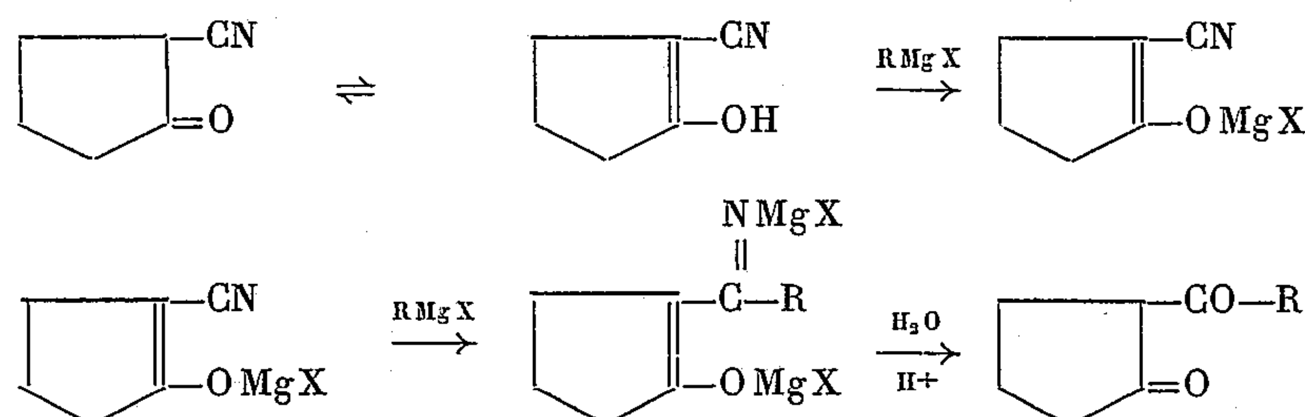


Ces résultats ont été confirmés par Rehberg et Henze (2). Par contre Mousseron et Jullien (3) étudiant cette réaction avec la cyano-2 cyclohexanone, ne signalent pas la formation d'acyl-2 cyclohexanone.

La cyano-2 cyclopentanone étant une matière première très accessible (4), nous avons étudié son comportement vis-à-vis d'organomagnésiens aliphatiques, afin de comparer nos résultats avec ceux des travaux précédents. Nous nous sommes alors aperçu que cette action constituait une excellente méthode de préparation des acyl-2 cyclopentanones. Cette méthode complète heureusement les procédés déjà existants et décrits par Blaise (5) et Hauser (6).

La solution éthérée de nitrile β-cétonique (1 mol) est versée dans l'organomagnésien (3 mol). Un abondant précipité d'énolate organomagnésien se forme et réagit ensuite sur l'excès de magnésien par sa fonction nitrile. On obtient

alors, après un chauffage prolongé, un complexe soluble dans l'éther. Après hydrolyse totale à l'aide d'acide sulfurique à 25 %, on isole la dicétone-β.



Nous avons identifié les dicétones suivantes, en rapprochant leurs constantes de celles déjà décrites :

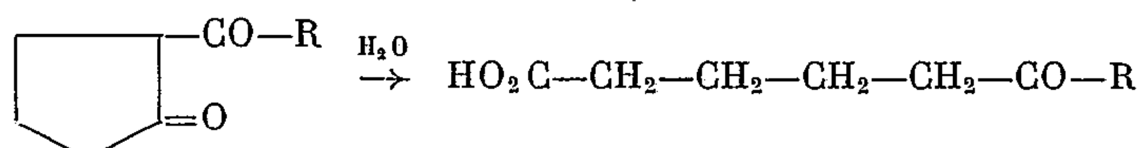
Propanoyl-2 cyclopentanone ($R = C_2H_5$), $C_8H_{12}O_2$, $É_{18}$ 99°; n_D^{15} 1,4836; d_4^{17} 1,032. Rdt 55 %.

Butanoyl-2 cyclopentanone ($R = n\text{-}C_3H_7$), $C_9H_{14}O_2$, $É_{11}$ 100°; n_D^{15} 1,4862; d_4^{17} 1,006. Rdt 60 %.

Pentanoyl-2 cyclopentanone ($R = n\text{-}C_4H_9$), $C_{10}H_{16}O_2$, E_{11} 117°; n_D^{15} 1,4851; d_4^{17} 0,993. Rdt. 70 %.

Les dicétones obtenues sont des liquides mobiles, à odeur forte et fruitée, donnant en solution aqueuse une coloration violette avec le chlorure ferrique.

A côté de la β-dicétone, on isole une faible quantité (5 à 10 %) d'acide ε-cétonique, formé par hydrolyse de l'acyl-2 cyclopentanone.



Ces acides, stables, peuvent être distillés sous pression réduite. Nous les avons caractérisés par leurs points de fusion et leurs semicarbazones déjà connus ([7]).

Céto-6 octanoïque ($R = C_2H_5$), $C_8H_{14}O_3$, F 52°; semicarbazone F 187°.

Céto-6 nonanoïque ($R = C_3H_7$), $C_9H_{16}O_3$, F 39°; semicarbazone F 153°.

Céto-6 décanoïque ($R = C_4H_9$), $C_{10}H_{18}O_3$, F 46°; semicarbazone F 165°.

(*) Séance du 9 avril 1958.

(1) A. MAVRODIN, *Bull. Soc. Chim. România*, 15, 1933, p. 99.
(2) REHBERG et HENZE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 2787.
(3) MOUSSERON et JULLIEN, *Bull. Soc. Chim.*, 1949, (9-10), p. 690.
(4) LAMANT, *Thèse*, Paris, 1957.
(5) BLAISE et KOEHLER, *Bull. Soc. Chim.*, 7, 1910, p. 710.
(6) C. R. HAUSER et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 5030.
(7) HALIT KESKIN, *Rev. Fac. Sc. Univ. Istambul*, 17 A, 1952, p. 344.

(*Université Catholique de l'Ouest, Angers.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cristallisation des solutions organomagnésiennes mixtes.* Note de M. **Raymond Hamelin** et M[lle] **Simone Goypiron**, présentée par M. Paul Pascal.

L'étude de la cristallisation de solutions de Grignard a montré que la solubilité, la composition et la solvatation du solide obtenu dépendent beaucoup de la basicité du solvant.

Ces caractéristiques présentent un maximum ou minimum au voisinage des basicités des éthers éthylique et butylique dans le cas du magnésien du bromure d'éthyle.

Afin de mieux comprendre les relations existant entre les différents constituants des solutions organomagnésiennes de Grignard, nous avons entrepris une étude de leur cristallisation.

Cette étude a mis en évidence une propriété, à nos yeux fondamentale, de ces solutions : concentrées jusque saturation, elles laissent déposer un solide dont la composition diffère de celle de la solution mère.

En étudiant ce phénomène, nous avons dû constater tout d'abord que la définition habituelle des solutions de Grignard par leur « concentration » déterminée par les méthodes de Gilman (1) ou de Jolibois (2) était absolument insuffisante. Ces solutions ont une composition complexe comprenant trois constituants indépendants :

1° l'halogénure de magnésium X_2Mg (non solvaté);

2° le magnésien symétrique R_2Mg (non solvaté);

3° le solvant;

elles ne peuvent donc être définies que par un système de deux paramètres. Nous avons choisi les suivants :

1° le rapport molaire en R_2Mg, c'est-à-dire en « magnésium basique » dosable par un acide, méthode de Gilman (1), représenté par $[Mg_b]$;

2° le rapport molaire en Br_2Mg, c'est-à-dire en « magnésium salin » non dosable par un acide, mais accessible en dosant l'halogène par le nitrate d'argent, représenté par $[Mg_s]$.

Les résultats sont représentables sur un diagramme en triangle rectangle isocèle dont les côtés de l'angle droit forment deux axes sur lesquels nous portons respectivement $[Mg_b]$ et $[Mg_s]$.

Des composés mixtes éventuels, comme celui de Grignard « RMgX solvaté » (dont l'existence n'a jamais été démontrée), peuvent être considérés comme résultant d'équilibres entre les constituants indépendants précédents, du type de celui de Schlenk (3) :



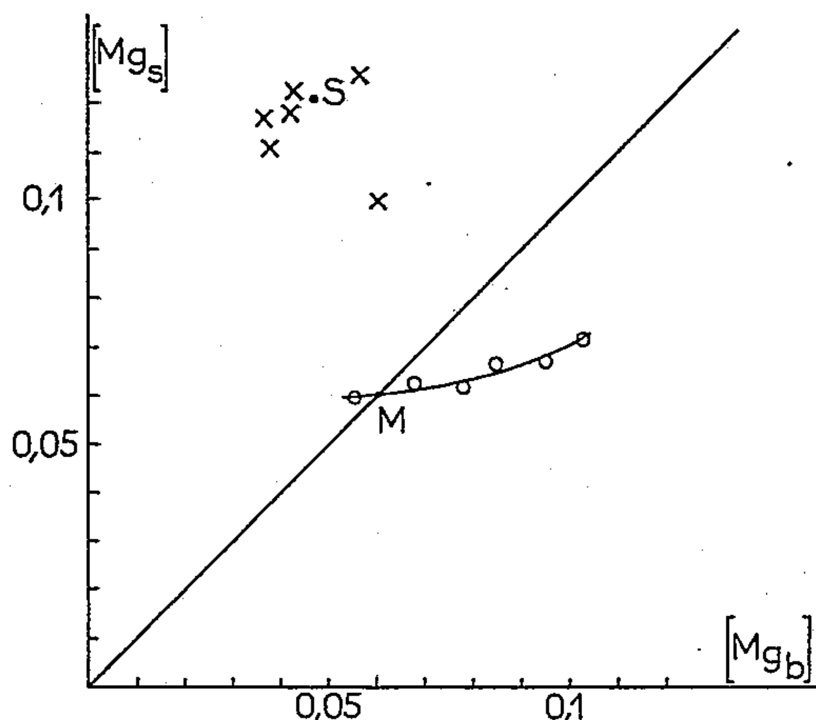
$$X_2Mg, \text{ solvant} + R_2Mg, \text{ solvant} \rightleftharpoons 2\,RMgX, \text{ solvant}.$$

On pourrait s'attendre à ce que la phase solide soit formée par l'un de ces constituants.

Exemple : Solution d'un magnésien du bromure d'éthyle dans le tétrahydrofuranne (THF). — Le tableau I et le graphique résument les résultats obtenus par concentration lente des solutions saturées à 20°,

TABLEAU I.

SOLUTION		SOLIDE	
$[Mg_b]$	$[Mg_s]$	$[Mg_b]$	$[Mg_s]$
0.052	0.054	0.041	0.108
0.059	0.056	0.042	0.117
0.066	0.055	0.046	0.117
0.075	0.062	0.045	0.120
0.083	0.061	0.060	0.098
0.093	0.064	0.059	0.125



Le solide obtenu n'a pas la constitution d'un composé défini, c'est un mélange, néanmoins on peut assez bien le représenter par le point S [0,050; 0,120], qui ne correspond à aucun des constituants de l'équilibre de Schlenk.

Trois éléments du diagramme précédent retiennent notre attention :

1° la position du point M[0,053; 0,053] qui détermine la solubilité du magnésien hypothétique « Et Mg Br » (supposé non solvaté) dans le tétrahydrofuranne. Ce résultat correspond à un rapport molaire de 0,12.

2° la composition du solide obtenu, qu'on peut caractériser par le rapport : $[Mg_s]/[Mg_b] = 2,4$.

3° la « solvatation » du solide obtenu. La composition moyenne S de ce solide indique la présence de près de 5 mol de THF (4,9) par atome de magnésium, ce qui excède largement la solvatation par 2 mol de solvant généralement admise.

TABLEAU II.

Solvant.	Solubilité $n = \frac{[\text{Et Mg Br}]}{[\text{solvant}]}$.	Coordonnées moyennes du solide $[Mg_b]$.	$[Mg_s]$.	$\frac{[Mg_s]}{[Mg_b]}$.	Solvatation du solide [nombre de mol de solvant par Mg].
Benzène..........	insoluble	–	–	–	–
Anisole..........	< 0,03	0,067	0,240	3,6	2,26
$(iPr)^2O$..........	0,14	0,200	0,250	1,25	1,23
Et_2O............	0,71	0,216	0,233	1,08	1,23
Bu_2O............	0,92	0,253	0,382	1,51	0,57
THF............	0,12	0,050	0,120	2,40	4,9
Dioxanne.........	0,00 (4)			> 10 (4)	

Ceci ne peut pas s'expliquer par l'entraînement inévitable de solution puisque celle-ci a une composition en tétrahydrofuranne voisine de celle du solide (de 5,7 à 4,4 mol par atome de Mg). Ce solide analysé, n'a pas été complètement essoré, étant donné le grand risque d'hydrolyse. Nous pensons que la solvatation importante est due à une interaction du type dipôle-dipôle entre le composé magnésien et le solvant.

Il nous a paru intéressant de voir comment varient ces trois caractéristiques lorsque le même magnésien est étudié dans d'autres solvants. L'ensemble des résultats obtenus est représenté par le tableau II.

Dans ce tableau nous avons classé les solvants par basicité de Lewis croissante vis-à-vis des magnésiens, qui n'est pas nécessairement la même vis-à-vis du proton. Nous pouvons faire les remarques suivantes :

a. la solubilité des magnésiens est une fonction d'abord croissante puis décroissante de la basicité du solvant. Il semble y avoir une basicité optimale qui, dans le cas du magnésien du bromure d'éthyle, est voisine de celles de Bu_2O et Et_2O. Remarquons que la facilité de préparation du magnésien suit une loi identique;

b. le rapport $[Mg_s]/[Mg_b]$ et la solvatation du solide, dans la mesure où ces deux quantités peuvent être définies avec précision, semblent suivre une loi inverse de la précédente, présentant un minimum dans le même intervalle de basicité (Et_2O—Bu_2O);

c. les résultats relatifs à Et_2O furent difficiles à obtenir, car ce solvant donne des solutions sursaturées très stables. Ce phénomène s'explique sans doute par les similitudes de composition des phases en équilibre : liquide, 0,208-0,207; solide, 0,216-0,233;

d. nous avons signalé le dioxanne afin de montrer que la précipitation de Schlenk ([3]) n'est qu'un cas limite des précipitations envisagées ici.

L'étude de ces phénomènes et de leur interprétation théorique est poursuivie.

([1]) GILMAN, WILKINSON, FISHEL et MEYERS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 45, 1923, p. 150-158.
([2]) JOLIBOIS, *Comptes rendus*, 155, 1912, p. 213.
([3]) SCHLENK et SCHLENK, *Ber.*, 62B, 1929, p. 920-924.
([4]) KULLMAN, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 866.

(*Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris 5e.*)

GÉOLOGIE. — *Indices de wolfram, de cassitérite et de bismuth natif dans la région de Saint-Renan (Finistère).* Note (*) de MM. **Louis Chauris** et **Robert Moussu**, présentée par M. Pierre Pruvost.

A la suite de la découverte des premiers indices de scheelite aux environs de Saint-Renan ([1]), une rapide prospection des carrières et des affleurements

naturels de cette région a révélé l'existence de plusieurs indices de cassitérite et de wolfram, ainsi que celle d'un indice de bismuth natif. Voici les points qui méritent d'être signalés :

1. *Veuden.* — La butte de Veuden, située à 1 km au Nord de Saint-Renan, est constituée par un greisen parcouru en tous sens de nombreuses veinules anastomosées de quartz contenant de la cassitérite et du wolfram.

Le *greisen* est formé de grains de quartz, de mica blanc abondant et de tourmaline; le mispickel et la pyrite sont plus rares. La tourmaline se trouve, soit concentrée dans le greisen près de son contact avec les filonnets quartzeux, soit sous forme de fines aiguilles disséminées dans ce greisen.

Les veinules du *lacis quartzeux* ont une puissance variant de quelques millimètres à quelques centimètres; elles ont souvent une disposition lenticulaire, géodique. La tourmaline y est localement très abondante; elle apparaît, soit en aiguilles isolées plus ou moins perpendiculaires aux épontes, soit plus souvent en masses enchevêtrées au cœur des veinules de quartz. La *cassitérite* et le *wolfram* sont liés à la venue quartzeuse; ils se présentent en amas de quelques centimètres répartis irrégulièrement dans le quartz.

2. *Kervenguy-Lervir.* — Les indices de Kervenguy-Lervir sont disséminés à environ 2,5 km à l'Est de Milizac, dans des greisen observés en place ou en éboulis.

a. Kervenguy : amas rocheux (actuellement détruit) situé dans un champ au Nord-Est du village de Kervenguy. Il s'agit d'un *greisen bréchique cimenté par de la tourmaline* bleu noir. Cette brèche contient des veinules de quartz géodiques, auxquelles est lié le *wolfram.* Les fragments de la brèche sont constitués essentiellement par du quartz et du mica blanc souvent englobé par le quartz; le quartz renferme aussi de la tourmaline. Le ciment est formé de tourmaline, de mica et de quartz. « Greisenification » et tourmalinisation paraissent être deux phénomènes contemporains.

b. Lervir : petites carrières ouvertes au Nord-Ouest de Lervir, sur la rive droite du ruisseau séparant Lervir de Kervenguy. Sur la hauteur, deux anciennes carrières montrent un *greisen* très riche en *filonnets quartzeux*; ceux-ci peuvent contenir des lames de *wolfram.* Près du ruisseau, une ancienne carrière permet d'observer un *filon de quartz à wolfram et bismuth natif.* Le bismuth s'y présente en petites plages d'un blanc d'argent relativement abondantes, mais ne dépassant guère quelques millimètres.

3. *Penfeunteun.* — Les indices de Penfeunteun s'observent dans deux carrières ouvertes au Sud-Est de ce village, situé à 5 km à l'Est de Milizac. La roche encaissante est une *granulite* présentant deux faciès : un faciès grenu et un faciès à tendance microgrenue riche en tourmaline. Cette granulite est parcourue par de nombreux *filons de types variés* :

a. Filonnets de quartz à *tourmaline*;

b. Filons de quartz à *mispickel*;

c. Filons de quartz à *wolfram*. Des filonnets quartzeux de puissance inférieure à 1 cm contiennent quelques cristaux de tourmaline, des lames de wolfram et du mispickel. A l'encontre du wolfram, le mispickel s'est développé, non seulement dans le filon, mais aussi dans ses épontes. Un filon de quartz puissant d'une douzaine de centimètres renferme de grandes lames de wolfram et un peu de *cassitérite*;

d. Un *greisen massif* sans veinules de quartz s'est développé dans la granulite à tourmaline; il est constitué par de la tourmaline, du mica blanc, de la *cassitérite*, du mispickel, des phyllites et du quartz.

4. *Tourous.* — La carrière de Tourous ouverte à l'Ouest de Saint-Renan montre un *filon quartzeux*, puissant de 20 cm, à *mispickel*, *cassitérite* et *scheelite*. Du mica blanc se présente, soit en lames disposées « en peigne », soit en amas de fines paillettes. Les cristaux de cassitérite enrobés dans ce mica peuvent dépasser 2 cm.

Conclusion. — La découverte de ces indices révèle une large répartition des minéralisations en wolfram et étain dans le Pays de Léon. D'autres indices, beaucoup plus sporadiques, avaient été signalés autrefois, plus à l'Est, au Folgoat, Plouvorn, Plouézoc'h et Plougasnou [2].

(*) Séance du 14 avril 1958.

[1] L. Chauris et R. Moussu, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2274.

[2] F. Kerforne, *Bull. Soc. Géol. Min. Bretagne*, 3, 1922, p. 328.

(*Laboratoire de Minéralogie de l'Institut Catholique de Paris.*)

PALÉONTOLOGIE. — *Les œufs de Dinosaures du bassin d'Aix-en-Provence : les œufs du Bégudien.* Note de M. **Raymond Dughi** et **François Sirugue**, présentée par M. Roger Heim.

En 1936, G. Denizot [1], après un examen critique des variations des auteurs relativement à la subdivision du Sénonien en Coniacien, Santonien, Campanien, Maestrichtien, à la délimitation du Maestrichtien par rapport au Danien, et à la synchronisation de ces termes marins avec les termes du Crétacé d'eau douce du golfe de Basse-Provence (Valdonnien, Fuvélien, Bégudien, Rognacien), concluait à l'équivalence entre le Bégudien de Villot [2] et le Maestrichtien apuré par ses soins, et à la nécessité de réunir ce Bégudien au Rognacien (argiles et grès à Reptiles, calcaires de Rognac) en un Bégudo-Rognacien ou Rognacien *sensu lato*, non seulement parce qu'une phase tectonique marquée sépare le Fuvélien du Bégudien [3], mais aussi parce que ce dernier, qui est mal individualisé au point de vue paléontologique, passe latéralement de son faciès calcaire classique

à un faciès argilo-gréseux si intimement soudé aux argiles et aux grès du Rognacien qu'on a parfois confondu les deux formations. Et il pensait qu'éventuellement tout ou partie du Vitrollien pourrait être adjoint à son Bégudo-Rognacien, formulant de la sorte une prévision que l'événement a parfaitement vérifiée, puisque la découverte d'abondantes stations d'œufs de Dinosaures dans le Vitrollien inférieur a permis d'élever la limite du Crétacé supérieur fluvio-lacustre jusqu'au poudingue de la Galante [4].

Restait à savoir si ces remarquables fossiles, présents dans le Rognacien et dans le Vitrollien inférieur, l'étaient également dans la partie détritique du Bégudien, et cela d'autant plus qu'il a été soutenu dans un Mémoire important [5] que le Danien, entendu comme synonyme de Rognacien *sensu stricto*, renferme seul des restes d'œufs de Dinosaures, et que nous avions nous-mêmes trouvé des ossements de ces Reptiles dans ce Bégudien.

Nos recherches dans la bordure septentrionale du haut bassin de l'Arc, en particulier au Sud de la montagne Sainte-Victoire, apportent une première réponse à la question : le Bégudien contient des œufs entiers de Dinosaures et d'innombrables fragments de coquilles.

Ce sont d'abord, extraits des argiles rutilantes de Riouffé, à la terminaison périclinale du brachyanticlinal faillé des Harmelins, au Sud-Ouest de la Croix-de-Provence, cinq gros œufs entiers de 22×15 cm, ellipsoïdaux, assez atténués aux extrémités de leur grand axe, d'un volume de 2,6 l, pourvus de coquilles relativement minces (1,4-1,5 mm), dont voici les caractères : *mammillæ* (prismes) fortement coniques, brunes; papilles externes subhémisphériques (0,30-1 mm de diamètre), en grande majorité contiguës, mais parfois séparées par de petits intervalles, très rarement coalescentes; extrémités internes des *mammillæ* de 0,15-0,45 mm, souvent coalescentes entre elles. Des fragments de coquilles identiques se rencontrent en quantité au Sud de Sainte-Victoire, dans le Bégudien argilo-gréseux, au voisinage de la ferme de Genty, et de part et d'autre de la route de Trets à Pourcieux.

Ce sont ensuite, à Genty, venant d'une barre redressée à la verticale de grès micacés rouges ou gris riches en quartz, en muscovite et en minéraux divers (tourmaline, disthène, grenat, biotite), trois gros œufs entiers [6], ellipsoïdaux-oblongs, un peu affaissés sur eux-mêmes, de 22×14 cm, d'un volume de 2,4 l, pourvus de coquilles plus minces (0,9-1 mm) brisées en parallélogrammes exigus (la fragilité de la coquille semble avoir été compensée par l'épaisseur de la membrane coquillière), et dont voici les caractères : *mammillæ* cylindriques, d'un brun très clair bordé de blanc au niveau des papilles internes; papilles externes subhémisphériques, de 0,30-0,6 mm de diamètre, en grande majorité isolées les unes des autres par des intervalles et de place en place coalescentes par groupes de 2-3-4; extrémités internes des *mammillæ* de 0,15-0,30, souvent coalescentes entre

elles. Des fragments de coquilles semblables ont été trouvés, non seulement à Genty, mais de part et d'autre de la route de Trets à Pourcieux.

Des fragments très nombreux recueillis au Sud de Saint-Ser laissent soupçonner l'existence dans le Bégudien d'une troisième sorte d'œuf à coquilles plus épaisses (2-4 mm), à *mammillæ* légèrement coniques, noires, à papilles externes contiguës, subpolygonales, de 0,3-0,75 mm de diamètre, non coalescentes, à extrémités internes des *mammillæ* de 0,2-0,45 mm, coalescentes en un réseau portant par endroits une couche blanchâtre, reste de la membrane coquillière.

Il y a lieu enfin de signaler qu'un fragment de coquille, épais de 1,6 mm, à *mammillæ* très blanches, a été trouvé inclus dans les puissantes brèches bégudiennes redressées contre la face Sud de Sainte-Victoire, au Nord-Est de Coquille.

Ces œufs de Dinosaures, bien reconnaissables et différents de ceux du Rognacien et du Vitrollien inférieur, prouvent qu'au Crétacé supérieur il a existé, en Basse-Provence, une faune de Dinosaures à la fois diversifiée et variable dans le temps, et que cette faune s'est installée au moins à partir de la phase tectonique anté-bégudienne mise en lumière par G. Denizot.

Ils fournissent un argument nouveau en faveur de l'inclusion du Bégudien dans un Rognacien *sensu lato* agrandi vers le haut par l'ancien Vitrollien inférieur, et nous ajouterons que cet argument reçoit une confirmation remarquable du fait de la découverte, dans les formations du Vitrollien inférieur de Roques-Hautes, du *Lychnus marioni* Roule, qu'on croyait localisé dans le Bégudien, et d'un gros *Lychnus* orné de côtes longitudinales, malheureusement indéterminable par suite de son mauvais état de conservation et qui fut découvert par M. F. Ducos.

(1) *Bull. Soc. géol. Fr.*, 5e série, 6, 1936, p. 459. *Voir* aussi *Bull. Carte géol. Fr.*, no 211, 1942, p. 137.

(2) *Voir* L. Collot, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 3e série, 19, 1890, p. 39.

(3) Cette phase tectonique a été rapprochée de la révolution laramide par certains auteurs, mais celle-ci est post-danienne.

(4) *Voir* R. Dughi et F. Sirugue, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 707 et 907.

(5) *Voir* A. F. de Lapparent, *Mém. Soc. géol. Fr.*, no 56, 1947.

(6) Ces œufs ont été découverts en présence de MM. Billerey et Attignon.

(7) Les nombreux *L. marioni* de Roques-Hautes sont rigoureusement conformes à la diagnose de l'espèce (J. Repelin, *Monographie du genre Lychnus*, *Mém. Soc. géol. Fr.*, 23, fasc. 1, 1920). Dans le Bégudien (Moulin du Pont-de-Velaux), on observe à côté du *L. marioni* typique, une forme plus petite à l'état adulte que nous nommerions volontiers var. *minor*.

(*Musée d'Histoire naturelle, Aix-en-Provence.*)

PESANTEUR. — *Sur un pendule pour la mesure des déviations périodiques de la verticale en un lieu.* Note de M. **Pierre-Antoine Blum**, présentée par M. Charles Maurain.

Les variations périodiques de la verticale en un lieu sont généralement mesurées à l'aide de pendules horizontaux, simples ou doubles, à suspension de type Zöllner; l'embase de ces pendules est reliée au sol par l'intermédiaire de trois vis calantes, permettant un réglage en position et en sensibilité. Les enregistrements obtenus sont affectés d'une dérive importante, attribuée par la plupart des auteurs à des mouvements du sol (thermiques ou autres).

Attribuant la plupart des dérives à l'appareillage, nous avons voulu rendre ce type de pendule aussi stable que possible : construit entièrement en silice fondue, l'appareil se compose d'une masse pendulaire de 5 g environ, suspendue par deux fils de quelques centimètres de longueur et 10 μ de diamètre; les extrémités de ces fils sont soudés au bâti par l'intermédiaire d'un dispositif de réglage; le bâti repose en trois points, soit directement sur la roche, soit, lorsque le sol est friable, sur une plaque de silice rendue le plus solidaire possible du sol.

Le système de réglage se compose pour chaque extrémité de fils, de deux tiges verticales parallèles auxquelles est soudée, de chaque côté, une tige perpendiculaire. Par charge et déplacement de masses sur ces dernières on obtient par flexion de faibles mouvements des points de fixation des fils. Les mouvements de l'extrémité du premier fil permettent le réglage de la position du pendule, ceux de l'extrémité du second, possible seulement dans un plan vertical perpendiculaire, permettent le réglage de la sensibilité. Ce système n'étant valable que pour des réglages fins on dégrossit, soit en aplanissant préalablement le sol, soit en déformant par chauffage les pieds du bâti.

Enfin, le pendule ayant une période d'environ 2 mn, on peut amortir ses oscillations en y collant une fine lame d'argent qui se déplace dans le champ d'un petit aimant en ticonal.

De tels dispositifs, dont plusieurs exemplaires ont été réalisés, sont à l'étude depuis quelques mois dans les caves de l'Institut d'Astrophysique, à 25 m de profondeur; ils permettent d'obtenir par enregistrement optique, à 4 m, des courbes dénotant une sensibilité constante de l'ordre de 4 cm pour 10^{-7} rad. Les dérives sont très faibles.

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Organogénèse de la fleur axillaire chez quelques Capparidacées.* Note de M. **Moustapha Hadj-Moustapha**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Le bourgeon floral chez les *Cleome spinosa* Jacq., *Gynandropsis gynandra* (L.) Briq., *Polanisia graveolens* Raf. et *Capparis spinosa* L. présente, avant la formation des sépales, une zonation qui ressemble à celle d'un point végétatif.

Cleome spinosa. — Nous avons précédemment montré que l'anneau initial inflorescentiel édifie des bractées, immédiatement suivies du méristème floral axillaire [1]. A l'aisselle d'une bractée à peine ébauchée ce méristème floral, à l'état d'initium gemmaire, grandit et émerge à la surface de l'apex inflorescentiel; il constitue alors un primordium gemmaire présentant un aspect méristématique homogène P. g. (*fig.* 1). Plus tard, la zonation s'établit dans le bourgeon floral : l'activité des cellules axiales centrales se ralentit (leur charge en acides ribonucléiques diminue considérablement); c'est un *méristème d'attente* (*fig.* 2). En dessous de celui-ci, un *méristème médullaire* dont les cellules sont rangées en files fournit la moelle du pédicelle floral (*fig.* 3 et 6); latéralement, un méristème annulaire très actif va engendrer les sépales qui se forment successivement et en contiguïté (les deux latéraux d'abord et ensuite les deux autres : le dorsal et le ventral) (*fig.* 7). Ainsi les sépales représentent « deux hélices, dont le fonctionnement est rythmique, fournissant chacune l'un des deux primordiums qui apparaissent simultanément » [2]. Ce méristème est donc un *anneau initial.* Les primordiums des pétales (*fig.* 7) naissant en même temps et en discontiguïté, il est impossible de prolonger les deux hélices au-delà des sépales; corrélativement, l'anneau initial, à l'encontre d'un anneau initial végétatif, ne se régénère pas; il s'épuise. Nous l'appellerons *anneau initial floral.* Les pétales, logés dans les coins laissés par les sépales et sans rapport avec la disposition des étamines sur le bouton floral, semblent être formés par les derniers vestiges de l'anneau initial floral.

Sur les bords du méristème d'attente, on distingue, après la formation des pièces périanthaires, un *méristème staminal* très actif, alors qu'au centre l'activité reste réduite (*fig.* 4). Quand les primordiums staminaux pointent sur le bouton floral, la région centrale du méristème d'attente s'active et constitue un *méristème pistillaire* (*fig.* 5) qui s'engage dans l'édification du pistil (le gynécée et son gynophore).

Gynandropsis gynandra. — Les différents stades de l'ontogénèse se déroulent sensiblement comme dans l'espèce précédente, mais au cours de la croissance de la fleur, les étamines restent soudées à leur base avec

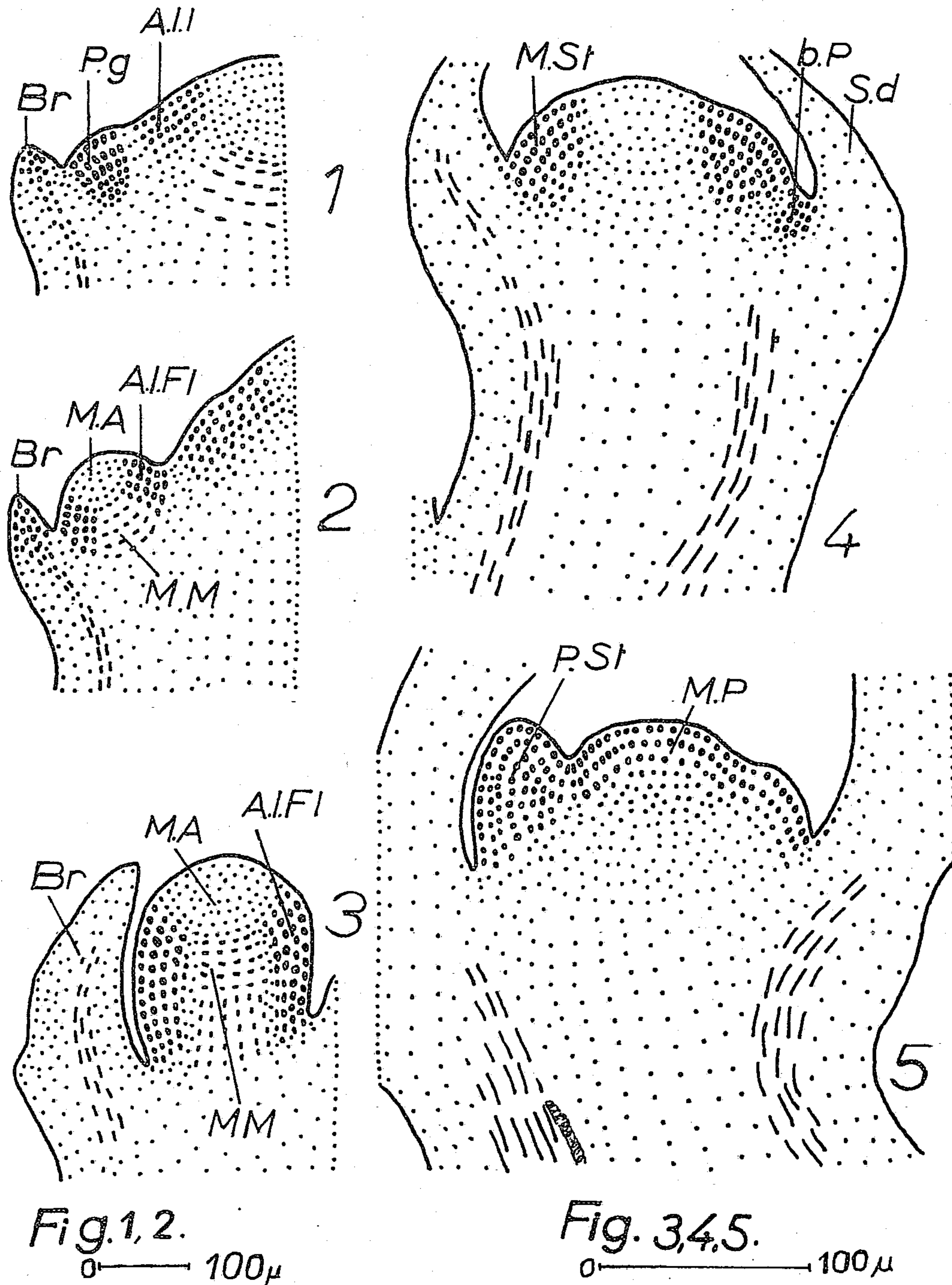


Fig. 1, 2, 3, 4 et 5. — *Cleome spinosa.* Stades successifs de l'ontogénèse de la fleur d'après des préparations contrôlées par le test de Brachet.

Fig. 1. — Primordium gemmaire. Fig. 2. — Bourgeon floral avant la formation des sépales.

Fig. 3. — Bourgeon floral après formation des deux sépales latéraux (non visibles sur la coupe).

Fig. 4 et 5. — Fonctionnement du méristème d'attente.

Fig. 4. — Le méristème staminal. Fig. 5. — Le méristème pistillaire.

A. I. Fl., anneau initial floral; A. I. I., anneau initial inflorescentiel; b. P., bord du pétale; Br., bractée; M. A., méristème d'attente; M. P., méristème pistillaire; M. St., méristème staminal; P. g., primordium gemmaire; P. St., primordium staminal; S. d., sépale dorsal.

la partie inférieure du gynophore. Ainsi la fleur adulte présente, outre le gynophore, un gynandrophore.

Polanisia graveolens. — Chez cette espèce, aussitôt après la formation des sépales et des pétales, nous reconnaissons dans le méristème d'attente à la fois le méristème staminal et le méristème pistillaire (il n'y a ni gynophore, ni gynandrophore).

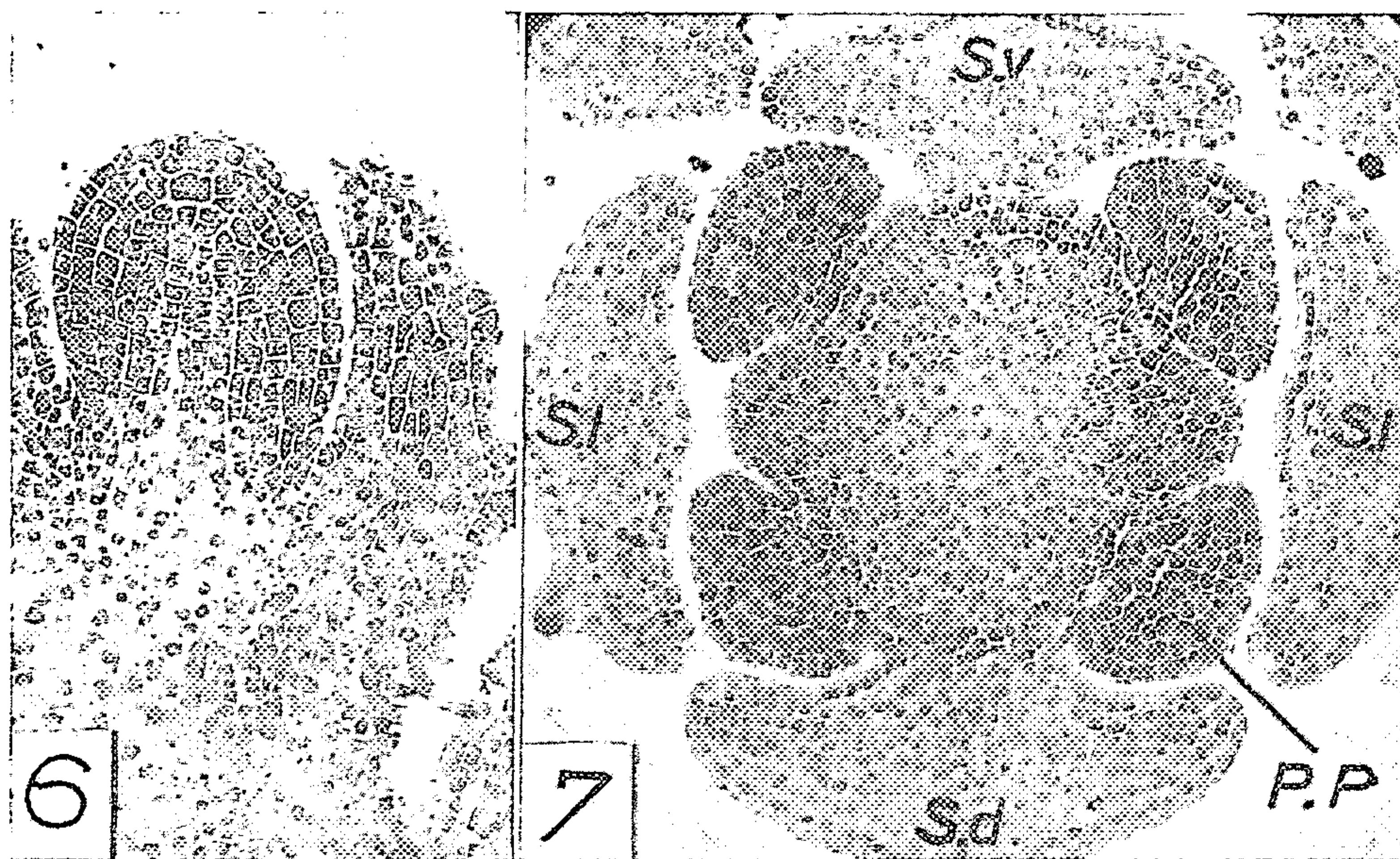


Fig. 6 et 7. — *Cleome spinosa* (test de Brachet).
Fig. 6. — Photographie correspondant à la figure 3. (× 300.)
Fig. 7. — Coupe transversale au niveau de l'insertion des primordiums des pétales. (× 190.)
P. P., primordium du pétale; S. l., sépale latéral; S. v., sépale ventral; S. d., sépale dorsal.

Capparis spinosa. — Les fleurs du Câprier sont axillaires et isolées ([3]). Le périanthe est constitué comme chez les trois espèces déjà décrites, mais les sépales qui apparaissent en premier lieu sont le dorsal et le ventral. De plus, le méristème staminal prend la forme d'un bourrelet qui initie, de haut en bas, un grand nombre d'étamines; les premières sont du côté du pistil, les dernières du côté du périanthe. Cette organogénèse basipète est une preuve irréfutable de l'indépendance entre les deux méristèmes organogènes dans la fleur : l'anneau initial floral et le méristème d'attente.

Conclusion. — L'ontogénèse des fleurs axillaires étudiées se fait par différentes modalités, mais elles ont toutes ceci de commun : les pièces florales périanthaires et les pièces fructifères sont différentes aussi bien par leur disposition sur le bouton floral que par le méristème qui leur a donné naissance; les premières sont formées par un anneau initial (L. Plantefol) ici floral, les dernières par un méristème d'attente (R. Buvat).

(1) M. Hadj-Moustapha, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 710.
(2) L. Plantefol, *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 11e série, 1948, p. 76.
(3) M. Hadj-Moustapha, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 304.

(*Laboratoire de Botanique de la Sorbonne.*)

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Ontogénie comparée d'une fleur latérale et de la fleur terminale chez l'*Agrimonia eupatoria *L.* Note de Mme **Renée Phelouzat**, présentée par M. Lucien Plantefol.

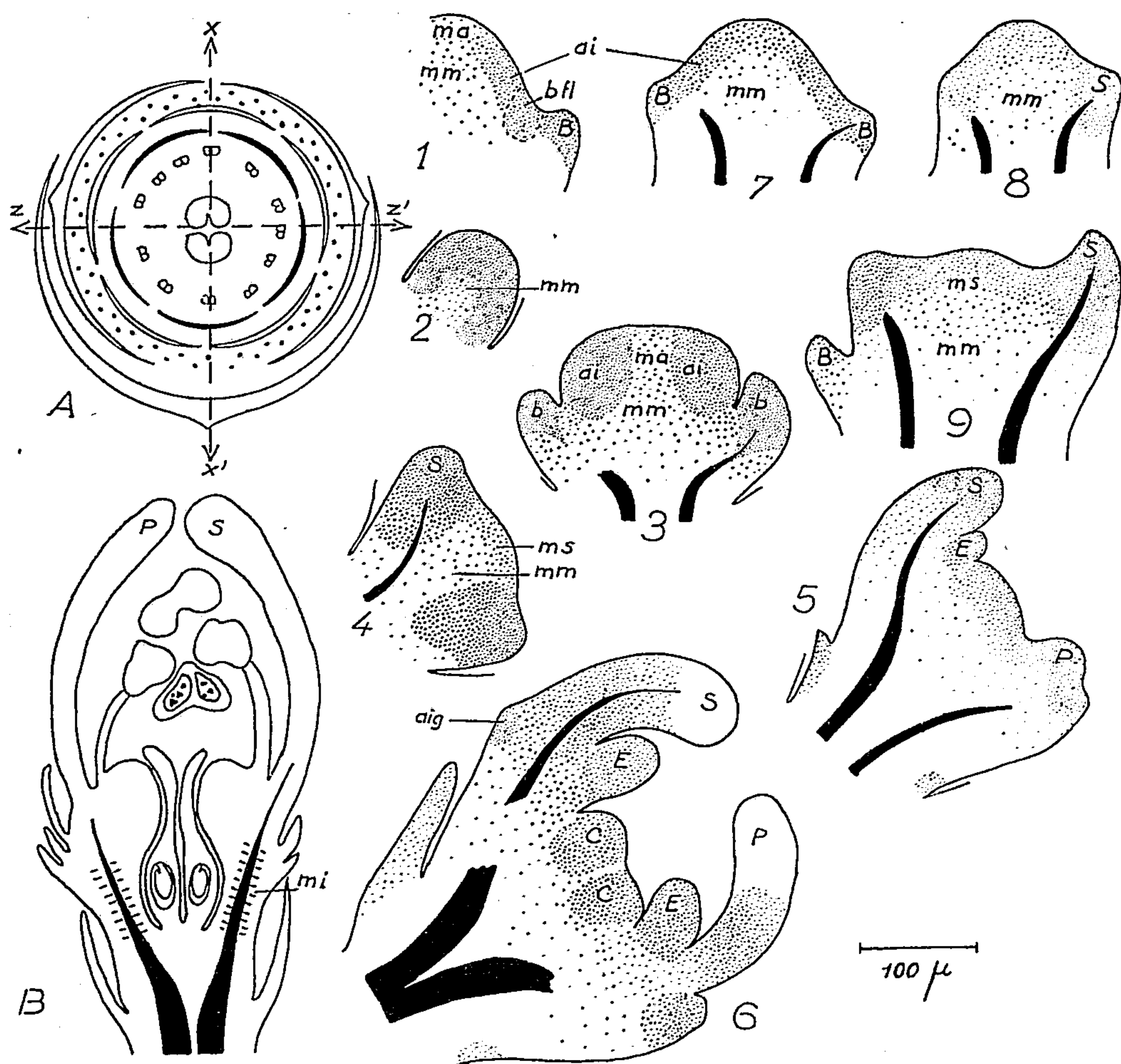
La fleur terminale clôt le fonctionnement de l'inflorescence; l'anneau initial reste visible jusqu'à la formation des sépales, et le méristème d'attente devient organogène pour les éléments reproducteurs. La fleur latérale se crée à partir du bourgeon axillaire d'une bractée. Dans les deux cas, le développement est identique et la périgynie est acquise secondairement.

Le méristème apical de l'inflorescence d'Aigremoine a été étudié à propos d'une Note récente (1); il donne naissance, à l'aisselle de petites bractées, à des rameaux très courts portant deux bractéoles et immédiatement une fleur terminale. La fleur est périgyne (*fig.* A et B); deux carpelles, contenant chacun un ovule, sont fixés au fond d'une coupe conique; sur le bord supérieur et externe du conceptacle s'insèrent les autres pièces florales : 5 sépales libres, 5 pétales jaunes, libres aussi, et les étamines en nombre variable (12 en général). Des aiguillons crochus et très durs forment une sorte de collerette sous les sépales. Le fruit est sec et indéhiscent.

Pendant un temps de durée variable, 30 à 90 fleurs latérales sont ébauchées; l'inflorescence suit le type de fonctionnement d'une grappe simple. Puis les dernières bractées axillent un bourgeon qui avorte assez tôt, ou bien aucune formation méristématique ne s'élabore à leur aisselle. C'est alors que le méristème apical de l'inflorescence engendre une fleur terminale.

1. *Ontogénie d'une fleur latérale.* — A l'aisselle d'un primordium de bractée (*fig.* 1), contre l'anneau initial restauré, des mitoses organisées en forme de coquille (*shell-zone* des auteurs anglo-saxons) isolent un îlot méristématique à partir duquel se construisent les tissus du bourgeon floral. Ce méristème augmente de volume, il devient sphérique et donne naissance, latéralement, à deux bractéoles d'orientation sensiblement perpendiculaire à l'axe de la bractée. Seul le méristème médullaire a pris son individualité; il est recouvert par un manteau méristématique homogène (*fig.* 2). Mais au stade suivant, lorsque les ébauches de bractéoles se sont détachées, l'apex (*fig.* 3, coupe orientée suivant le plan des bractéoles) montre nettement un anneau initial très méristématique entourant une zone apicale axiale (ou méristème d'attente) moins sidérophile; en

dessous, le méristème médullaire est actif. *La zonation du bourgeon axillaire s'est précisée avant la sortie des sépales.* Ensuite les sépales se dévelop-



Ontogénie de la fleur d'*Agrimonia eupatoria* L.

Fig. A : diagramme. — Fig. B : schéma d'une coupe longitudinale de la fleur. — Fig. 1, 2, 3, 4, 5, 6 : étapes dans l'ontogénie d'une fleur latérale. La figure 3 est une coupe orientée à 45° de l'axe de l'inflorescence, perpendiculaire à la bractée (orientation zz' du diagramme). Les autres figures sont des coupes axiales pour l'inflorescence entière et pour la bractée axillante, elles sont dans leur position naturelle (orientation xx' du diagramme). — Fig. 7 : sommet d'une inflorescence en fin passant d'évolution. — Fig. 8 : sortie des sépales de la fleur terminale. — Fig. 9 : coupe de la fleur terminale par un sépale au stade d'ébauche.

ai, anneau initial; *b fl*, bourgeon floral; *ma*, méristème d'attente; *mm*, méristème médullaire; *ms*, méristème superficiel; *mi*, méristème intercalaire; *B*, bractée; *b*, bractéole; *S*, sépale; *P*, pétale; *E*, étamine; *C*, carpelle; *aig*, aiguillons (en pointillé, les zones méristématiques; en noir, le procambium).

pent (*fig.* 4); ils entament profondément l'anneau initial et sont disposés sur les deux hélices foliaires qui débutent avec les bractéoles; très vite les primordiums de pétales apparaissent aux commissures des sépales (*fig.* 5),

puis, vers le centre, viennent les primordiums d'étamines sans formation apparente d'un bourrelet androcéen. Le bombement central résiduel, méristématique, est utilisé totalement pour les deux carpelles (*fig.* 6). A ce stade, sous les sépales, un bourrelet circulaire est le lieu d'initiation des aiguillons. Ainsi les différents organes de la fleur sont mis en place et leur position annoncerait plutôt une fleur à ovaire supère.

Le déroulement de ces phénomènes est très rapide. Aucune limite nette ne peut être tracée entre l'anneau initial et le méristème d'attente, au moment de la sortie des sépales. Nous ne pouvons donc préciser dans quelle mesure les pétales utilisent seulement le reste de l'anneau initial, ou empiètent partiellement sur le méristème d'attente. Il n'y a plus, assurément, de régénération de l'anneau initial; mais le méristème superficiel continue de s'accroître par des mitoses anticlines en même temps que se fait l'érection des primordiums. Sous le méristème superficiel, le *méristème médullaire* et latéralement, les *soubassements des sépales* donnent les tissus du réceptacle.

La périgynie de la fleur s'établit dans une seconde phase. Le réceptacle commence légèrement à se creuser par croissance différentielle, et au fur et à mesure que les organes floraux se développent, un *méristème intercalaire* s'installe latéralement dans le réceptacle, ménageant les cordons de procambium en voie d'élongation; les sépales, les pétales et les étamines remontent au-dessus de l'ovaire et le bord interne de la coupe forme un anneau de grandes cellules se resserrant autour des styles (*fig.* B). Les faisceaux carpellaires ne sont pas atteints par cette croissance, la partie basale du réceptable ne s'agrandissant plus guère que par élongation cellulaire.

2. *Ontogénie de la fleur terminale.* — En fin d'évolution, la zonation du sommet de l'inflorescence s'atténue progressivement; le méristème d'attente, sidérophile, s'enrichit en mitoses et l'anneau initial est situé plus haut sur le cône apical (*fig.* 1 et 7). Les sépales de la fleur terminale apparaissent en utilisant l'anneau initial (*fig.* 8), sans qu'aucune transformation importante n'ait annoncé le début de l'ontogénèse florale; ce n'est que la position particulière des primordiums, situés sur un même plan perpendiculaire à l'axe de l'inflorescence, qui fait penser que ce sont des sépales et non plus des bractées. Les phénomènes ultérieurs suivent le même modèle que celui de la fleur latérale.

Lorsqu'elle apparaît, la fleur terminale manifeste toujours une légère avance sur les fleurs latérales sous-jacentes, ce n'est que la cinquième fleur environ qui présente le même stade de développement.

En conclusion, la fleur latérale s'élabore à partir d'un méristème nouvellement créé qui passe par une phase végétative très courte, tandis que la fleur terminale utilise le méristème apical de l'inflorescence.

Il est intéressant de remarquer que, au contraire des feuilles et des bractées, la parenchymatisation des sépales et des pétales débute dans la partie supérieure.

(1) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2525.

(Laboratoire de Botanique de la Sorbonne.)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Répartition et signification des acides ribonucléiques au cours de l'embryogenèse chez* Lens culinaris *L.* Note de M. **Pierre Rondet**, présentée par M. Lucien Plantefol.

L'étude de la répartition des acides ribonucléiques au cours de l'embryogenèse met en évidence les différentes étapes de l'organogenèse : apparition d'une polarité apicale, puis simultanément développement des primordiums cotylédonaires et formation d'un apex homogène, enfin organisation de cet apex tandis que s'édifie le méristène radiculaire.

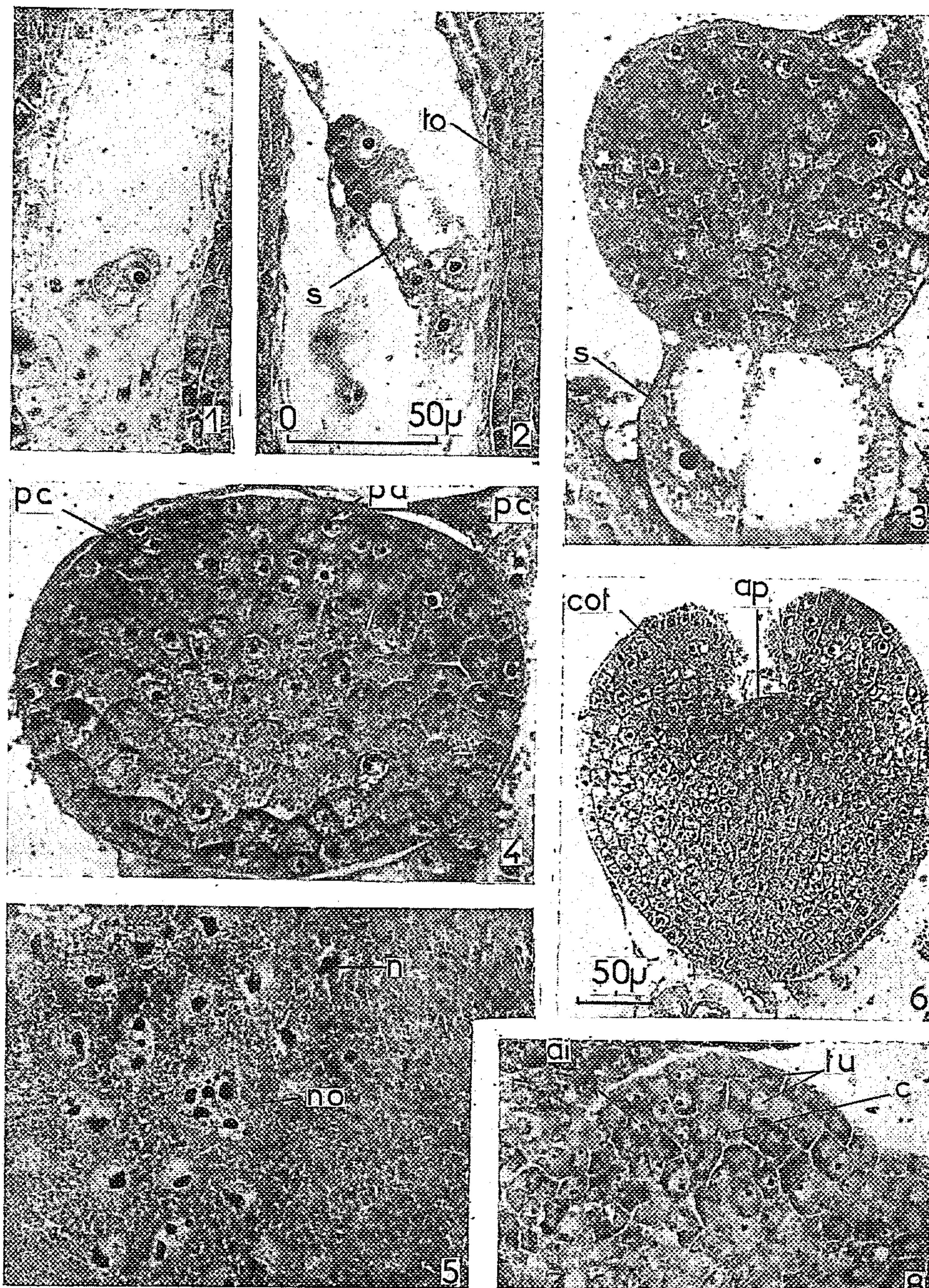
A la suite de l'étude de l'évolution cytologique des cellules embryonnaires (1), il nous est apparu intéressant de considérer la répartition histochimique des acides ribonucléiques au cours de l'embryogenèse, dans l'ovule, l'albumen, le suspenseur, et plus particulièrement l'embryon.

1° Le zygote (*fig.* 1) se caractérise par une basophilie du cytoplasme peu prononcée au test de Brachet, tandis que les tissus ovulaires réagissent nettement à la pyronine. Une augmentation croissante de la quantité d'acides ribonucléiques (ARN) s'enregistre dès l'embryon hexacellulaire (*fig.* 2); le suspenseurs, bien que très vacuolisé, en présente une teneur appréciable ainsi que l'albumen, et l'on remarque, dans l'ovule, une plus grande basophilie dans la région du hile et du funicule, lieu d'une zone méristématique active.

Cette *phase d'enrichissement* se poursuit. Au stade sphérique, la répartition des ARN est *homogène* (*fig.* 3). L'albumen filamenteux et non cellulaire se développe, constitué par d'énormes noyaux et par un cytoplasme fortement basophile. Simultanément, une disparition progressive des ARN se produit au niveau de l'ovule et du suspenseur.

2° Si une légère *polarité* se manifeste dès l'acquisition de la symétrie bilatérale, cette polarité s'accentue peu après.

Une abondance significative des ARN apparaît au *pôle apical* pa (*fig.* 4) tandis qu'une coloration plus foncée encore, latérale et subterminale, indique la formation de deux *soubassements cotylédonaires* pc aux dépens du corps embryonnaire lui-même. Les tissus ovulaires ne réagissent plus que très faiblement au test de Brachet. L'albumen, à noyaux volumineux et multinucléolés (*fig.* 5) possède, au contraire, une quantité constante d'ARN.

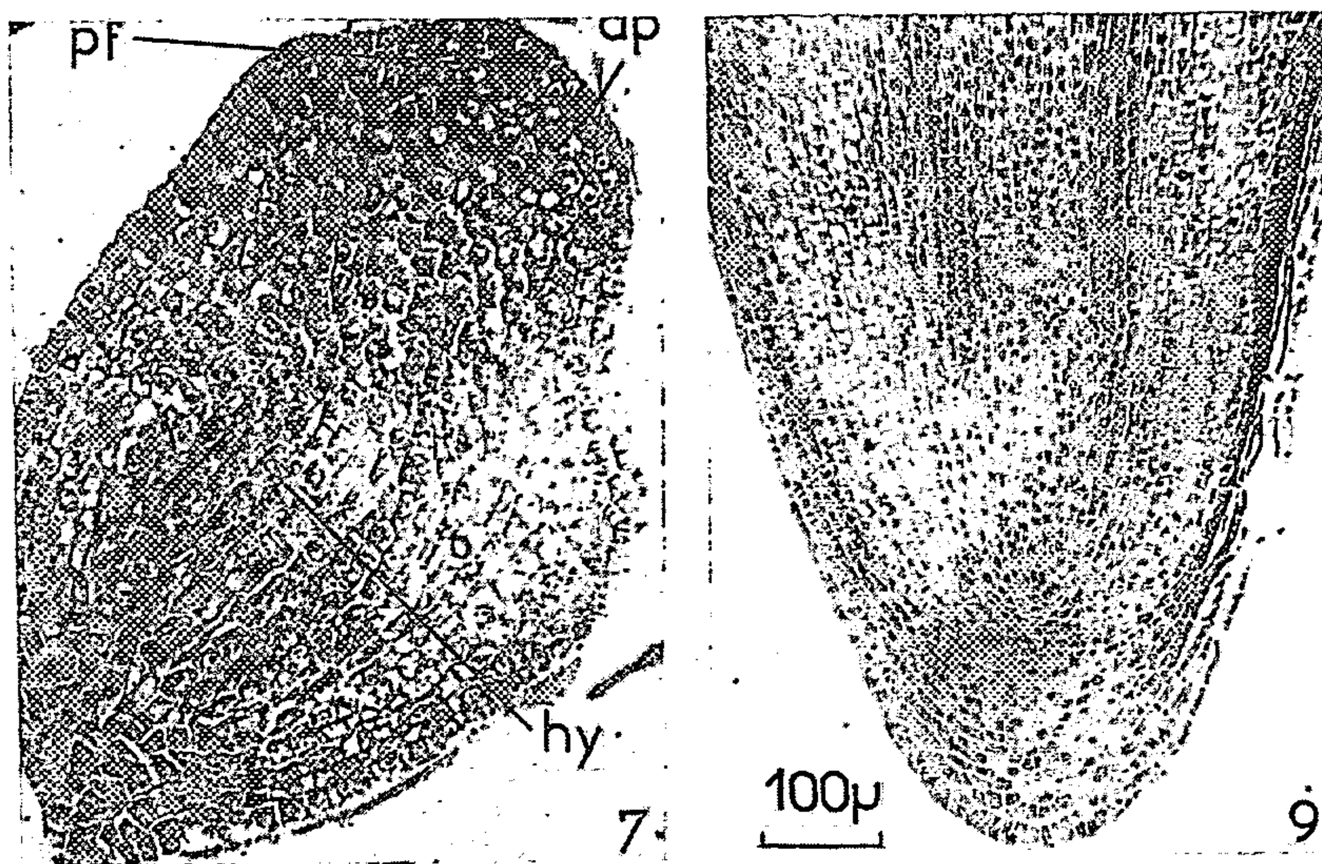


Embryons de *Lens culinaris* L.

Coupes longitudinales axiales 5 μ. (Alcool formol acétique; test de Brachet.)

Fig. 1 : Embryon unicellulaire; Fig. 2 : Embryon hexacellulaire; Fig. 3 : Proembryon sphérique homogène; Fig. 4 : Embryon lors du passage à la symétrie bilatérale; Fig. 5 : Albumen; en no, un seul noyau à multiples nucléoles; Fig. 6 : Embryon avec cotylédons et axe hypocotylaire en voie de développement; Fig. 7 : Stade de l'initiation du 1er primordium foliaire; Fig. 8 : Zonation de l'apex; Fig. 9 : Racine presque complètement formée. s, suspenseur; no, noyau; n, nucléole; pc, primordium cotylédonaire; pa, pôle apical; cot, cotylédon; ap, apex; hy, hypocotyle; pf, primordium foliaire; ai, anneau initial; c, corpus; to, tissu ovulaire; tutunica. Fig. 1, 2, 3, 4, 5, 8 : même échelle; Fig. 6,7 : même échelle.

3° Au cours du développement des primordiums cotylédonaires, on discerne une *augmentation de la colorabilité* de la *zone apicale végétative* ap (*fig.* 6). Par la suite, une activité embryonnaire accrue se manifeste par une grande sensibilité des embryons au test de Brachet. L'axe hypocotylaire se forme. Les cotylédons contiennent une quantité d'ARN assez élevée à leurs extrémités (*fig.* 6), tandis que les cellules à gros noyau de l'apex ont un cytoplasme beaucoup plus fortement basophile. Lors de l'allongement de l'hypocotyle, le *territoire apical* en extension se caractérise par une teneur importante en ARN *uniformément répartis.*



4° Une plus forte *concentration latérale, dans l'apex homogène,* révèle la formation du premier primordium foliaire pf (*fig.* 7) suivi de deux autres qui naîtront alternativement en position subterminale, aux dépens des deux assises les plus externes et de quelques cellules sous-jacentes. La région inférieure de l'axe hypocotylaire, mieux pourvue que la région médiane, indique le fonctionnement d'une zone initiatrice de la racine embryonnaire. A partir du troisième primordium, l'apex subit une *zonation caractéristique* (*fig.* 8). On distingue une *tunica* tu bisériée comprenant une partie axiale appauvrie en ARN, et une zone latérale très riche : l'*anneau initial* ai. Quelques cellules constituent un *corpus* c réduit sous la tunica. Trois feuilles épicotylaires se formeront par le fonctionnement de cet anneau, tandis que se différencieront des bourgeons axillaires. L'embryon, droit jusqu'alors, se courbe. Dans la racine, qui prend un développement prépondérant (*fig.* 9), les ARN sont plus abondants dans la zone subterminale, initiatrice de la coiffe, dans la région médullaire qui se différencie moins rapidement que la région corticale, et surtout à la périphérie du futur cylindre central.

A la fin de l'embryogenèse, les ARN, presque totalement disparus des cotylédons, restent localisés dans les jeunes organes épicotylaires, ainsi que dans la partie axiale de la zone subterminale de la racine, région organisatrice du futur méristème radiculaire.

La répartition histochimique des ARN met donc en évidence l'installation progressive et le fonctionnement de « *territoires organogènes* » au cours de l'embryogenèse.

(1) *Comptes rendus*, **244**, 1957, p. 1947.

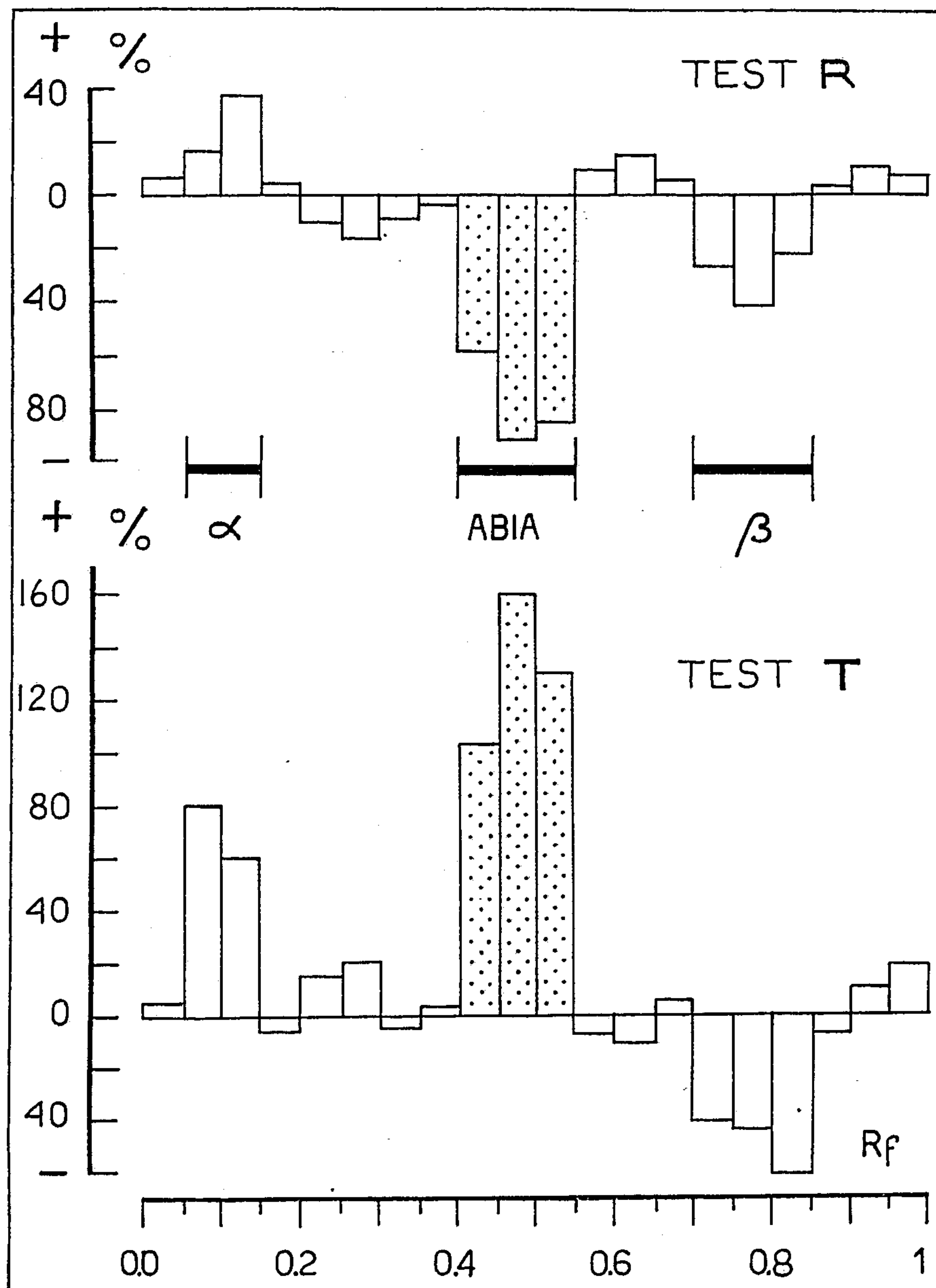
(*Laboratoire de Botanique de l'École Normale Supérieure.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude chromatographique des facteurs de croissance radiculaires.* Note de M. **Paul-Émile Pilet**, présentée par M. Raoul Combes.

L'analyse chromatographique des auxines radiculaires a fait l'objet d'un certain nombre de travaux portant sur le blé (7), le pois (1), (5), le maïs et la tomate (4), la fève, etc. (2), (6). La plupart des chercheurs ont utilisé, pour exprimer l'activité des substances révélées, les coléoptiles d'*Avena*; quelques-uns, toutefois, se sont servis comme tests biologiques, du même matériel qui avait été employé pour l'extraction des auxines (1), (7).

Depuis quelques années, nous nous sommes attachés à l'étude systématique, par des techniques biochromatographiques, des facteurs de croissance. Les méthodes mises au point ainsi que les résultats obtenus feront l'objet d'une publication détaillée (9). Nous nous bornerons à présenter ici les histogrammes obtenus pour des racines du *Lens culinaris* Med. longues de 18 mm, cultivées sur papier filtre, à l'obscurité et à 22°C. Nous retiendrons en outre les données relatives aux extraits éthérés de la fraction acide des auxines libres. La chromatographie descendante s'est déroulée dans les chambres à chromatographie du type Pleuger, avec du papier Whatmann n° 1 (46,5/56,5) et comme solvant le mélange : isopropanol (80)-28 % ammoniaque (10)-eau bidistillée et déionisée (10). Le R_f de l'acide β-indolyl-acétique (ABIA) demeurant toujours voisin de 0,41 (concentration minimum : 1 μg; longueur du spot : 16 mm). Les feuilles de papier, après équilibration et chromatographie, sont séchées, puis découpées longitudinalement et transversalement (zone de R_f de $\pm$ 0,05). L'extraction des bandes a été faite dans le milieu liquide utilisé pour la culture des fragments servant de tests biologiques. Pour l'analyse de l'activité des zones révélées, nous sommes partis de plantules du *Lens*, exactement semblables à celles qui furent utilisées pour la préparation des extraits et nous avons employé deux tests différents :

1° Test R : fragments de racines (5 mm) prélevés à 0,5 mm de la pointe;
2° Test T : fragments de tiges (5 mm) prélevés à 2 mm du sommet.



Histogramme : analyse (extrait éthéré) de la fraction acide d'auxines libres. Racines du *Lens culinaris* Med. de 18 mm de long. PF : 6,0745 g; % d'allongement des tests biologiques T et R (*voir* texte); +, stimulation; —, inhibition.

Ces fragments étaient préalablement plongés (30 mn) dans 0,5 mg de $SO_4Mn.H_2O$ par litre, puis dans un mélange du tampon de Mc Ilvaine

(pH 5,0) + 0,4 % de glucose (avec ou sans extrait) où ils séjournaient 24 h, à l'obscurité dans un agitateur thermostat à 25° C (10 fragments pour 1 ml de solution).

L'histogramme (*voir* figure) indique nettement la présence de trois types de facteurs de croissance caractérisés chacun par un R_f différent :

1° Une zone où le R_f est compris entre 0,05 et 0,15 constituée par des corps qui activent à la fois le test R et le test T; 2° une zone dont le R_f est compris entre 0,40 et 0,55 et qui correspond à l'ABIA; 3° une zone caractérisée par un R_f de 0,70 à 0,85 et qui correspond à des inhibiteurs des tests R et T.

Discutons tout d'abord le cas de l'ABIA. Le fait que le test R réagisse par une inhibition d'allongement alors que T est stimulé n'est pas étonnant. La sensibilité variable aux auxines, attribuée à la teneur relative différente des racines et des tiges peut en être l'interprétation [8]. La forte concentration d'hormones de croissance décelée dans les racines explique que les extraits favorisent l'allongement des tiges, mais inhibent celui des racines déjà fort riches en auxines endogènes. En utilisant des courbes étalons, le pour-cent d'accélération de T et d'inhibition de R a pu être évalué en termes de concentrations auxiniques; les valeurs obtenues sont très voisines, puisque pour 6,0745 g de poids frais, le test R donne $1,825 \pm 0,085$ µg et le test T $1,590 \pm 0,095$ µg.

La présence d'un activateur avait déjà été signalée [7] et on l'avait désigné par α [2]. On peut se demander s'il s'agit de l'acide β-indolylpyruvique [10] dont le R_f est comparable. Il a été pourtant démontré [3] que ce corps inhibe la croissance des racines, alors que nous trouvons que l'accélérateur α stimule l'allongement du test R.

L'existence d'un inhibiteur β est également vérifiée [2]. Son R_f paraît coïncider avec celui que nous obtenons pour la tryptamine, mais il reste à préciser l'action physiologique de ce corps sur la croissance radiculaire.

(1) L. J. Audus et R. Tresh, *Physiol. Plantarum*, 6, 1953, p. 451.
(2) J. A. Bennet-Clark et N. P. Kefford, *Nature*, 171, 1953, p. 645.
(3) J. A. Bentley, K. R. Farrar, S. Housley, G. F. Smith et W. C. Taylor, *Biochem. J.*, 64, 1956, p. 44.
(4) J. A. Bentley, S. Housley et C. Britton, *in Wye Coll. Symp.*, 1955, p. 40.
(5) P. M. Cartwright, J. T. Sykes et R. L. Wain, *in Wye Coll. Symp.*, 1955, p. 32.
(6) N. P. Kefford, *J. exp. Bot.*, 6, 1955, p. 129 et 245.
(7) K. Lexander, *Physiol. Plantarum*, 6, 1953, p. 406.
(8) P. E. Pilet, *Phyton* (Austria), 4, 1953, p. 247.
(9) P. E. Pilet, *Analyse biochromatographique des auxines radiculaires, techniques et résultats* (sous presse).
(10) B. B. Stowe et K. V. Thimann, *Nature*, 172, 1953, p. 764; *Arch. Biochem. Biophys.*, 51, 1954, p. 499.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Études sur les polyholosides des bois de quelques Préphanérogames.* Note de Mme **Maryse Orcel**, transmise par M. Louis Emberger.

Les Cycadales et les Ginkgoales sont habituellement classées parmi les Gymnospermes. Cependant, à la suite de considérations d'ordre morphologique, M. le Professeur Emberger a été amené à les rattacher aux Ptéridospermées et aux Cordaïtes dans un nouvel embranchement, les Préphanérogames (1), (2), (3), (4).

Or, on sait depuis Gabriel Bertrand, qu'il y a des différences chimiques importantes entre le tissu ligneux des Gymnospermes et celui des Angiospermes et qu'en particulier la teneur de ce tissu en mannanes et en pentosanes n'est pas la même dans ces deux groupes. Il y a, en effet, plus de mannanes dans le premier que dans le second et plus de pentosanes dans le second que dans le premier.

Dès lors, puisque chez les Spermaphytes, il y a un certain parallélisme entre la composition chimique du bois et la classification, il nous a paru intéressant de rechercher quelles étaient les affinités chimiques de ces Préphanérogames et de préciser notamment si, d'après les polyholosides de leur bois, les végétaux de ce nouvel embranchement se rapprochaient des Ptéridophytes ou des Spermaphytes.

A cet effet nous avons étudié successivement les polyholosides des bois :

1° dans quelques Gymnospermes appartenant au groupe des Conifères;

2° dans quelques Ptéridophytes, appartenant au groupe des Filicinées;

3° dans quelques Cycadales et Ginkgoales.

Les méthodes d'analyse utilisées pour le dosage des polyholosides sont celles que nous avons décrites dans une Note précédente sur les polyholosides du tissu ligneux de quelques Angiospermes à bois archaïque. En particulier, le mannose est libéré par hydrolyse des polyholosides et dosé sous la forme de mannosephénylhydrazone et les pentosanes, transformés en furfurol, sont dosés volumétriquement suivant la méthode au bromure-bromate.

Les différentes espèces que nous avons étudiées et les résultats obtenus pour chacune d'elles sont indiqués dans le tableau ci-après.

Ce tableau permet de dégager un certain nombre de considérations importantes :

1° les 18 espèces de Conifères que nous avons étudiées ont confirmé que, dans le tissu ligneux des Gymnospermes, il y a une proportion importante de mannose (10,6 % en moyenne) et relativement peu de pentosanes (4,6 % en moyenne);

A. Gymnospermes : *Conifères*.

	Mannose (%).	Pentosanes (%).
Pinus maritima	11,8	2,9
Pinus sylvestris	12,2	3,2
Cedrus Libani	10,0	4,2
Picea excelsia	11,9	3,6
Larix vulgaris	13,3	4,3
Pseudolarix amabilis	13,6	5,7
Tsuga canadensis	11,0	4,9
Pseudotsuga taxifolia	8,3	3,9
Abies pectinata	11,2	3,8
Agathis australis	10,0	4,5
Araucaria brasiliana	9,5	6,2
Sciadopitys verticillata	8,6	4,8
Sequoia sempervirens	9,0	4,3
Taxodium distichum	10,7	3,4
Cryptomeria japonica	7,9	6,4
Taiwania cryptomerioides	8,4	5,9
Cunninghamia lanceolata	9,9	4,4
Cephalotaxus drupacea	13,6	6,2

B. Ptéridophytes : *Filicinées*.

	Mannose (%).	Pentosanes (%).
Polystichum Filix-mas	3,2	3,6
Dicksonia antarctica	5,2	2,7
Cyathea canaliculata	5,3	4,7

C. Cycadales et Ginkgoales.

			Mannose (%).	Pentosanes (%).
Cycadacées :	*Cycas revoluta*	Bourgeon	3,4	4,3
		Rachis	4,1	7,3
		Folioles	2,1	4,6
Stangériacées :	*Stangeria eriopus*	Rachis	3,7	5,4
		Folioles	2,9	–
Dioonoidacées :	*Dioon spinulosum*	Rachis	4,3	4,7
		Folioles	2,5	4,8
Zamiacées	*Ceratozamia mexicana*	Rachis	5,5	5,2
		Folioles	4,6	3,5
	Encephalartos Lehmanni :	Bourgeon	2,0	3,8
Ginkgoacées :	*Ginkgo biloba*		3,4	5,5

2° dans les trois espèces de Filicinées que nous avons examinées (et dont deux sont des Fougères arborescentes), si la proportion de pentosanes est sensiblement équivalente à celle des Gymnospermes (3,7 % en moyenne),

par contre celle du mannose est très nettement inférieure (4,6 % en moyenne);

3° les Cycadales et les Ginkgoales renferment dans leur tissu ligneux une proportion de mannose nettement inférieure à celle des Conifères (3,5 % en moyenne) mais sensiblement équivalente à celle des Filicinées, alors que le pourcentage de pentosanes (4,9 % en moyenne), est à peu près le même que celui observé chez les Conifères et les Filicinées.

En conclusion, les pentosanes ne peuvent fournir aucun caractère biochimique distinctif pour les Préphanérogames. Par contre, *le pourcentage de mannose observé chez ces Préphanérogames montre nettement que les végétaux de cet embranchement n'ont, du point de vue chimique, aucune affinité avec les Gymnospermes et qu'ils se rapprocheraient plutôt des Ptéridophytes, notamment des Fougères arborescentes.*

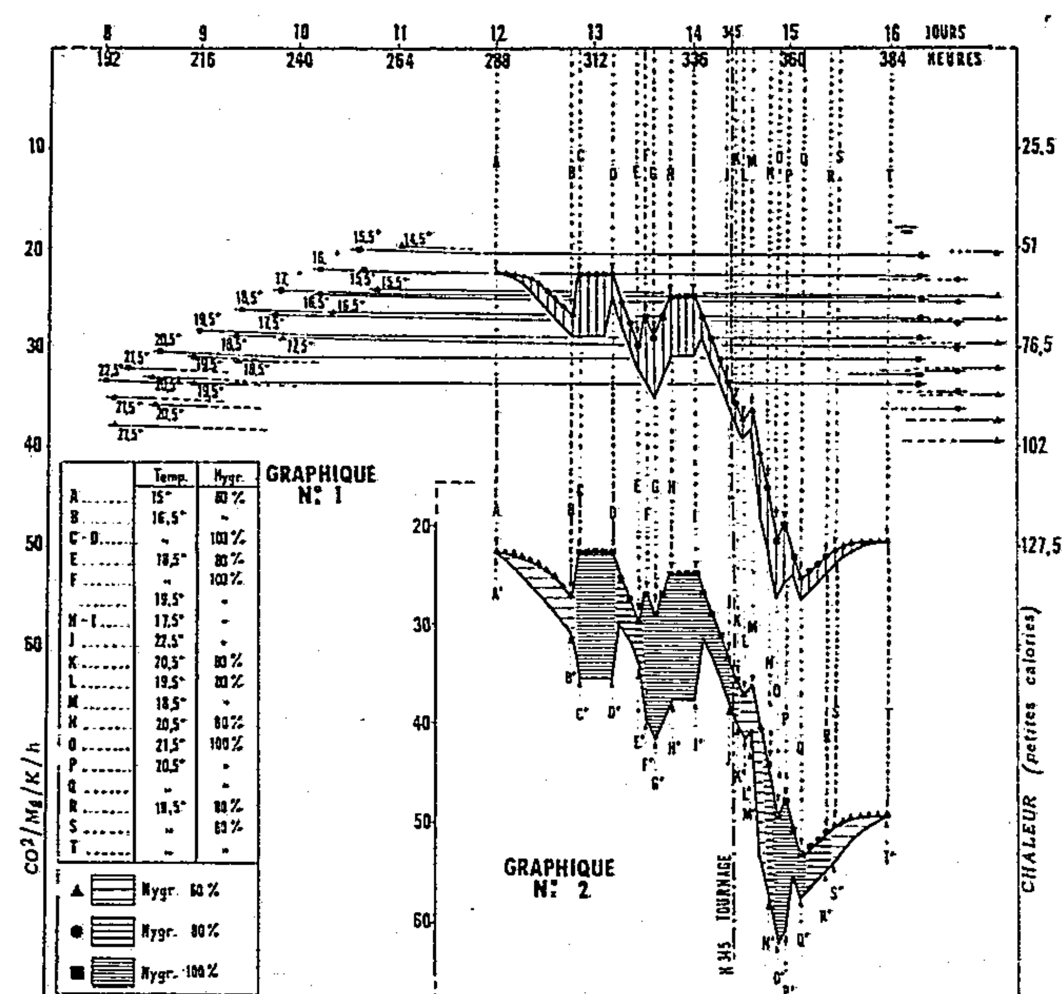
(1) L. Emberger, *Bull. Soc. Bot. Fr.*, 1942, p. 1942.
(2) L. Emberger, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 960.
(3) L. Emberger, *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 11e série, 10, 1949, p. 131.
(4) L. Emberger, *Recueil Trav. Inst. Bot. Montpellier*, fasc. 5, 1952.

AGRONOMIE. — *Fondements d'une « horimologie » utilitaire des fruits. Applications à la banane. Quanta complexes ou « complexus » de traitements et leur organisation.* Note de M. **Alexandre Tsalpatouros**, présentée par M. Roger Heim.

Les nécessités commerciales éminemment changeantes exigent de la part de l'entrepositaire de fruits frais en général et du mûrisseur de bananes en particulier, une vigilance si soutenue que celle-ci risque d'être, et elle est en fait, trop fréquemment surprise. Un éventail étendu de méthodes convergentes de traitements diminue ce risque et, en même temps, celui de création de déchets.

Notion fondamentale de lot. — Nous rappelons (1) qu'un lot de régimes de bananes commercial quelconque, disposé dans un entrepôt d'une certaine façon, se comporte comme un véritable être collectif complexe en survie, obéissant à son échelle, à ses lois propres et ayant des exigences précises dès lors qu'on se propose de lui conférer la meilleure qualité marchande au meilleur prix de revient. Ce lot, inséparable de son entrepôt, constitue l'échantillon élémentaire que nous étudions; sitôt pris en charge, il est identifié suivant nos techniques horimométriques (2) et muni de sa fiche signalétique, indicatrice de son aptitude à la maturation où figurent les vitesses de sa réactivité aux diverses excitations diagnostiques préconisées et prescrites. Le diagnostic posé et, de temps en temps, éprouvé, les périodes et les amplitudes des alternances de réchauffement et de rafraîchissement, soit en ambiance immobile, soit par atmosphère brassée,

nous sont dictées sans ambiguïté. En appliquant celles-ci avec rigueur, nous avons la certitude de créer un état d'homogénéité dynamique qui finit par devenir statique puisque le tournage, observé à la couleur, apparaît dans toute la masse du lot avec une simultanéité remarquable, inconnue auparavant et, bien entendu, non observée dans les lots témoins soumis aux traitements classiques continus. La saveur, le parfum et la fermeté de la chair, celle-ci étant l'indice non équivoque de la persistance de vie dans le fruit, sont de beaucoup plus satisfaisants dans les lots traités avec discontinuité que dans les lots témoins.



Ionisation. Constante diélectrique. Complexus de traitements. — Mais de longues observations concomitantes et la réunion d'une masse énorme de lectures opérées au moyen d'instruments appropriés, électromètre bifilaire, psychromètre, thermomètre sec, etc., nous ont convaincu que les modulations du facteur thermique ne constituent qu'une partie du phénomène total; lorsque, à des périodes d'abondante production d'ions gazeux dans l'ambiance par n'importe quel procédé et de maintien d'une forte concentration ionique grâce à une grande immobilité, la constante diélectrique étant aussi maintenue élevée, succèdent des périodes de faible ionisation (recombinaison des ions par brassage) et de basse constante diélectrique, l'homogénéisation du lot est plus rapide et plus nette. *Grosso modo*, tout se passe comme si le lot a besoin d'abord d'un quantum d' « alimentation » en substances réactives administrées à l'état d'ions gazeux et ensuite d'un deuxième quantum de « digestion » ou d'étalement dans la masse, à un

même niveau, des transformations déclenchées et cela par le jeu limité de transmission de l'énergie thermique produite. Il suffit même souvent qu'un petit nombre de régimes du lot soient activés par ionisation pour que le procès du métabolisme diffuse dans toute la masse du lot par voie d'échanges thermiques. Il n'est pas douteux que le premier quantum confère au milieu une fluidité et une pénétrabilité qui permet aux substances réactives de mieux « ruser » avec les phénomènes de capillarité, de perméabilité et de surface à l'intérieur du fruit (l'éthylène diffusé, qui intrigue tant de spécialistes, ne fait pas autre chose) et que le deuxième quantum crée une viscosité freinatrice qui procure le répit nécessaire au cours duquel les processus thermiques interviennent pour parachever l'étalement du métabolisme dans la masse à un même niveau ou à un même degré.

Nous avons appelé « complexus » de traitements d'un lot la combinaison de plusieurs quanta ou doses d'actions qui amènent le lot d'un précédent degré de métabolisme homogène au degré suivant et ainsi de suite, peu importe que l'homogénéité soit encore dynamique et précaire ou soit déjà devenue statique et en quelque sorte définitive.

Essai expérimental d'organisation d'un itinéraire complexe de maturation. — Un itinéraire qui nous a donné entière satisfaction à en juger par l'homogénéité obtenue tant au tournage entre J et K qu'à la maturité commerciale (point T) est tracé sur les graphiques ci-avant. Il s'agissait de 250 régimes, la production d'ions était assurée par des rampes à gaz, à flamme contrôlée. Le ventilateur du conditionneur nous permettait d'avoir en période de brassage, une très légère surpression, si bien que nous avons le sentiment d'avoir administré des quantités de traitements ou complexus, composés de chaleur, d'humidité, de concentration en ions gazeux et même de pression. Notre quantum d' « alimentation » était composé de chaleur, de forte ionisation, de constante diélectrique élevée grâce à une forte humidité relative et même de légère dépression pour favoriser les échanges. Bien entendu, pendant l'administration de ce quantum, nous demeurions, à de rares exceptions près, en ambiance immobile. Notre quantum de « digestion » était composé de chaleur, de faible ionisation, autant que possible de faible degré hygrométrique et même de surpression. Pendant l'administration de ce quantum, nous opérions systématiquement en atmosphère brassée et même d'autant plus brassée que notre humidité relative conservait une valeur élevée quand nous ne pouvions pas faire autrement. Nous étions animés du désir de mûrir aussi vite que possible un lot relativement difficile. Les lectures se faisaient approximativement toutes les 2 h. Les vecteurs, tels que CC′, II′, etc., représentent la concentration en ions gazeux de l'ambiance en unités arbitraires. Nous avons considéré que, à un coefficient près, les concentra-

tions pouvaient être représentées par les inverses des temps que l'un des fils de notre électromètre mettait à parcourir un même nombre de divisions situées toujours dans la même plage du micromètre. Nous avons représenté les variations de la constante diélectrique par les variations de la densité du grisé qui figure au-dessous de notre itinéraire (*fig.* 2).

L'intervalle de temps entre les états A et B a été utilisé pour nous permettre de poser notre diagnostic (²). Nous y avons figuré une faible hygrométrie qui ne commence à monter qu'à partir du point B, mais, en réalité, nous avons commencé bien avant B à augmenter l'humidité relative pour combattre les déperditions d'eau du fruit au fur et à mesure que par le réchauffement la tension de vapeur intracellulaire augmente et tend à expulser l'eau au dehors. Or, cette eau est précieuse, non pas tant pour la perte de poids qui en résulte, mais parce que, à un stade suivant, la formation abondante de sucres fera intervenir la « succion osmotique » pour appeler de l'eau vers l'intérieur de la cellule et ainsi une partie de cette eau accomplira un va-et-vient inutile. Un de nos soucis majeurs est, en effet, de supprimer tout passage inutile d'eau à travers les parois cellulopectiques, car, à chacun de ces passages, de l'eau est retenue entre les chaînes cellulosiques qui se gonflent, s'écartent, leurs liaisons sont relâchées et la fermeté disparaît prématurément par effondrement des parois. La récompense de ce souci a été une très bonne fermeté, outre une saveur et un parfum excellents des fruits de notre lot.

(¹) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1024, 1334 et 1746.
(²) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1746.

BIOLOGIE. — *Comportement des spermatozoïdes de taureau vis-à-vis des ultrasons*. Note (*) de MM. **Robert Maupoumé** et **André Verain**, présentée par M. Clément Bressou.

Les ultrasons semblent augmenter le pouvoir fécondant des spermatozoïdes de taureau tout en prolongeant leur survie dans le dilueur classique au citrate-jaune d'œuf.

L'un des problèmes les plus importants de l'insémination artificielle des femelles bovines est la conservation dans le temps des spermatozoïdes de taureau avec leurs qualités physiologiques.

Actuellement cette question est pratiquement résolue grâce au dilueur classique citrate de soude-jaune d'œuf.

D'autres dilueurs, parmi lesquels : le lait-jaune d'œuf; l'eau de mer-jaune d'œuf (¹), ont été mis au point et donnent également entière satisfaction.

Le pouvoir fécondant du gamète mâle se trouve ainsi garanti plusieurs jours. Mais toutes les éjaculations d'un même reproducteur ne sont pas de qualité égale et les centres d'insémination artificielle se trouvent assez souvent dans l'obligation de rejeter certaines d'entre elles qu'un examen extemporané révèle impropres à la fécondation.

De nombreuses recherches ont été entreprises pour agir directement ou indirectement sur les spermatozoïdes déficients afin de rétablir ou de renforcer leur pouvoir fécondant. Nous nous sommes demandés dans quelle mesure les ultrasons ne seraient pas susceptibles d'agir favorablement. Nous avions en effet montré ([2]) que les ultrasons prolongent la vie des spermatozoïdes. On connaît, d'autre part, l'augmentation des échanges cellulaires provoqués par les ondes ultrasonores grâce au brassage du cytoplasme et du noyau. Certains microorganismes tels que *Plasmodium Berghei* ([3]) et *Trypanosoma equiperdum* ([4]) supportent des doses faibles d'ultrasons et ne sont détruits qu'avec de longues séances.

Notre première série d'expériences nous ayant donné des résultats encourageants avec des temps d'exposition allant de 2 à 30 mn et une puissance spécifique de 3 W/cm^2, nous avons tout d'abord complété celle-ci en portant les temps progressivement à 90 mn, en suivant le même protocole opératoire ([2]).

Les observations tant immédiates que faites dans les jours suivants ont permis de noter une légère activation des spermatozoïdes allant de pair avec l'augmentation des temps. Il semble bien que les 90 mn représentent la limite à partir de laquelle l'activation régresse.

Dans une troisième série d'expériences, nous nous sommes servis d'un générateur spécialement adapté aux besoins du laboratoire, nettement plus puissant (70 W) et permettant d'obtenir 20 W/cm^2. Nous avons opéré sur des dilutions au citrate de soude-jaune d'œuf, mais avec des spermes de qualités différentes. Nous avons utilisé la puissance moyenne correspondant à 10 W/cm^2. Nous y avons soumis les dilutions pendant des temps de 1/2, 1, 1 1/2 et 2 mn. Nous les avons comparées à un témoin placé dans les mêmes conditions de dilution, de conservation et d'observations. Des examens ont été pratiqués immédiatement à la sortie de la cuve à ultrasons, puis l'état des dilutions a été suivi quotidiennement jusqu'à immobilité complète des spermatozoïdes.

Au premier examen, on constate une activation nette par rapport au témoin pour des temps de 1/2 à 1 mn.

L'examen spermatique quotidien confirme ces résultats alors que les temps de 1 1/2 à 2 mn seraient plutôt néfastes. Nous avons constaté de plus une homogénéité et une fluidification du dilueur semblant traduire une modification physicochimique du milieu nutritif. Ces différentes constatations mettent non seulement en lumière l'action directe des ultrasons

sur les spermatozoïdes, mais encore une action favorisant le pouvoir nutritif du milieu.

(*) Séance du 14 avril 1958.

(1) M. Rose et R. Maupoumé, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 382.

(2) R. Maupoumé et A. Verain, *Soc. de Biol.*, juillet 1957.

(3) A. Verain et Alice Verain, *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 1189.

(4) A. Verain, A. Verain et M. Le Filliatre, *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 1529.

(*Centre de Recherches zootechniques et vétérinaires,*
École Nationale d'Agriculture d'Alger,
Laboratoire de Physique Médicale, Faculté de Médecine d'Alger.)

BIOLOGIE. — *Survie du tissu rénal de Mammifère conservé* in vitro *par congélation à* — 70°. Note (*) de M. **Jean Vieuchange**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Une technique de congélation à basse température obtenue au moyen de glace carbonique (— 70° C) en présence de glycérine a assuré la survie de fragments de tissu rénal de bovidé. La preuve de cette survie a été fournie par la culture *in vitro* du tissu ainsi conservé. Les résultats ont été les mêmes, que la période de conservation ait duré une semaine ou six semaines.

Les conditions de la survie des tissus séparés de l'organisme d'un Mammifère ont fait l'objet de nombreuses études. On sait que si l'on soumet ces tissus à une température basse mais qui n'est pas inférieure au point de congélation du tissu, ces conditions assurent, en général, le maintien de la vie des cellules pendant quelques jours. Au contraire, la congélation suivie de la décongélation, en faisant éclater les cellules a longtemps été considérée comme un moyen de détruire celles-ci. Cependant, sans envisager les expériences faites avec les tissus tumoraux, rappelons que les cellules de certains tissus normaux de Mammifères résistent à des températures très basses : il en est ainsi des fragments de rein de lapin à — 253° C (Klinke, 1939), de la peau du rat à — 74° C (Mider et Morton, 1939), de la thyroïde du cobaye à — 190° C et à — 70° C (Blumenthal et Walsh, 1950). D'autre part, certaines cellules isolées de Mammifères ont été l'objet de recherches particulières qui ont permis de conserver la vitalité de ces cellules en les soumettant à la congélation en présence de glycérine. Ces essais ont été effectués sur des spermatozoïdes (Polge, Smith et Parkes, 1949) des cellules ovariennes (Smith, 1952), des globules rouges (Brown et Hardin, 1953) et certaines souches cellulaires entretenues *in vitro* : cellules épithéliales d'origine humaine, souche He La, et fibroblastes de souris, souche L (Scherer et Hoogasian, 1954). Ces divers essais démontrent l'importance de la présence d'une certaine quantité de glycérine, en proportions définies pour chaque type cellulaire.

Nous avons vérifié que cette technique de congélation en présence de glycérine permettait d'obtenir aussi bien que la survie de cellules isolées, la survie de cellules ayant gardé leurs diverses connexions dans une organisation tissulaire. Qu'il s'agisse d'études sur la culture des tissus et la physiologie cellulaire, ou d'études de virologie en culture de tissus il serait, en effet, intéressant de pouvoir effectuer des comparaisons à tout moment avec le tissu d'origine. En outre, cette technique pourrait avoir d'utiles applications en clinique chirurgicale, en ce qui concerne les greffes.

Nous avons effectué les premiers essais avec le tissu rénal de bovidé et nous en rapportons ici les résultats.

Technique. — Le tissu utilisé a été le rein de veau. Une partie de l'organe prélevé aux abattoirs a été utilisée le jour même pour la préparation d'une culture de cellules en couche monocellulaire selon la technique de Dulbecco (1952). Le lendemain, après séjour à + 4° C, des fragments ont été prélevés dans la zone corticale; les uns ont été mis en culture en tubes roulants (Carrel, 1913; Gey, 1933), les autres de 0,5 à 1 cm de côté furent répartis dans des mélanges de milieu nutritif et de glycérine à différente concentration. Le milieu choisi était le milieu 6 (P. Lépine et coll., 1956) additionné de 10 % de sérum de poulain et les mélanges étaient aux concentrations respectives de 10, 25 ou 50 % de glycérine. Des fragments furent également placés dans le milieu 6 additionné de sérum, sans glycérine.

Ces diverses suspensions de fragments de tissu ont été réparties dans des tubes de pyrex. Ceux-ci après avoir été scellés, ont été immergés dans de l'alcool porté à — 70° C par addition de glace carbonique puis placés dans un réfrigérateur à glace carbonique dont la température est maintenue aux environs de — 70° C. La durée du séjour des fragments de tissu ainsi congelés a été de 8 jours dans un premier essai et de 49 jours dans un deuxième essai. Les tubes étaient décongelés par réchauffement brusque dans l'eau d'un bain-marie à 37° C.

La preuve de la survie du tissu a été fournie par la culture *in vitro* du tissu ainsi conservé. La méthode de culture des tissus utilisée a été celle des tubes roulants. L'extrait embryonnaire de poulet qui assure la coagulation du plasma était préalablement soumis à une centrifugation assurant l'élimination des cellules et des plus gros débris cellulaires. Le milieu nutritif était le milieu 6 additionné de 10 % de sérum de poulain. Le renouvellement du milieu a été effectué à des intervalles de 4 à 8 jours, selon l'état des cultures. L'examen des tubes au microscope permettait d'observer l'état des explants et de noter l'apparition et le développement des cellules à partir des dits explants [1].

Résultats et conclusions. — *Tissu témoin non congelé.* — D'une part, après digestion trypsique, une couche monocellulaire continue de cellules épithéliales était manifeste au 6e jour. D'autre part, les explants

cultivés en tubes roulants ont donné lieu au développement d'une nappe principalement épithéliale, importance dès le 6e jour de la mise en culture.

Tissu congelé. — 1° Échantillons suspendus dans le milieu 6 additionné de 10 % de sérum de poulain. Qu'il s'agisse des explants mis en culture le 8e jour ou le 49e jour après la congélation, il n'a été observé aucune prolifération cellulaire, à aucun moment, pendant toute la durée de l'observation (plus d'un mois).

2° Échantillons suspendus dans le milieu 6 additionné de 10 % de sérum de poulain et d'une quantité variable de glycérine : 10, 25 ou 50 %.

Après congélation en présence d'une concentration donnée de glycérine, les explants ont donné naissance à une prolifération cellulaire comparable, quelle qu'ait été la durée pendant laquelle ils étaient restés soumis à la congélation (une ou six semaines). Cette prolifération a été presque exclusivement de type épithélial; en ce qui concerne la morphologie, les cellules étaient en tous points comparables aux cellules développées dans les cultures témoins préparées avec du tissu frais. Quelques rares bouquets de fibroblastes ont également été observés, ainsi que dans les cultures témoins.

Toutefois, le nombre d'explants en état de prolifération reste inférieur au nombre total des explants mis en culture. La proportion d'explants prolifératifs dépend de la quantité de glycérine ajoutée au milieu en présence duquel la congélation a été faite. Il y a une concentration de glycérine optimum. Lorsque la conservation a été effectuée en présence de 10 ou de 25 % de glycérine, près des trois quarts des explants mis en culture ont donné lieu à une prolifération cellulaire. Avec un taux de 50 % de glycérine, les résultats positifs ont été nettement diminués, et le nombre des explants prolifératifs était inférieur à la moitié des explants mis en culture.

De plus un certain retard dans l'apparition des premières cellules a été remarqué, par comparaison avec les cultures témoins de tissu frais : dans ce dernier cas, on a observé une prolifération cellulaire importante dès le 6e jour; tandis qu'avec les explants congelés, si quelques rares cellules apparaissaient au 7e jour, la prolifération cellulaire devenait importante vers le 10e jour seulement. La cause de ce retard doit sans doute être recherchée dans une diminution du nombre des cellules vivantes, plutôt que dans une altération qualitative des cellules à la suite de la congélation du tissu dont elles proviennent. L'aspect morphologique des cellules, nous l'avons dit, est absolument comparable dans les cultures témoins et les cultures de tissu congelé. Et, d'autre part, les essais effectués destinés à contrôler la réceptivité des cellules aux divers virus ont montré que, sur ce point, les caractères spécifiques des cellules demeuraient inchangés. C'est ainsi que nous avons observé, d'une part, l'absence d'action du virus poliomyélitique (type 1) et, d'autre part, l'effet cytopathogène du

virus variolique, aussi bien sur les cellules développées à partir de tissus qui avaient subi la congélation, que sur les cellules témoins provenant de tissus frais. Ces résultats tendent à prouver que la spécificité cellulaire demeure sans changement après congélation et décongélation.

Que les fragments de tissu aient été conservés dans le réfrigérateur à glace carbonique pendant une semaine ou pendant un peu plus de six semaines, les résultats obtenus ont été les mêmes : les cultures ont donné lieu à une prolifération cellulaire en tous points comparable, en qualité et en quantité.

(*) Séance du 14 avril 1958.

(1) Essais effectués avec l'aide technique de Mme J. Gruest.

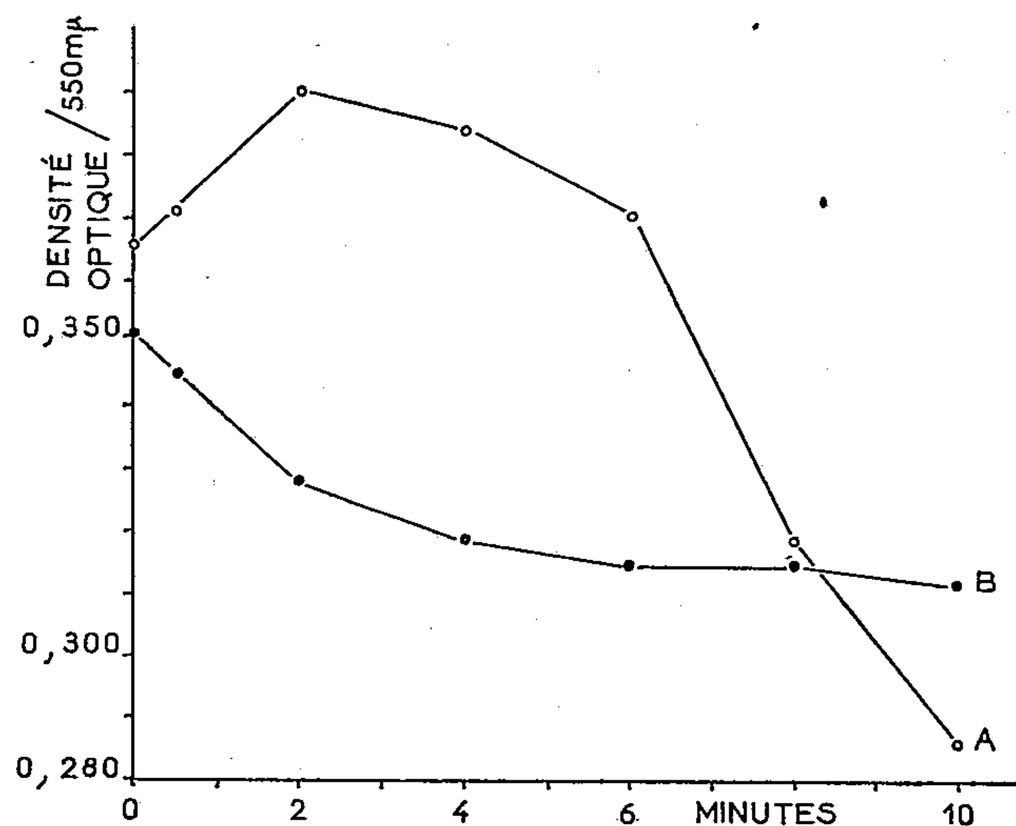
PHYSICOCHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude comparative de certaines modifications physiques au niveau des mitochondries isolées du foie et de l'écorce cérébrale.* Note de M. **Jacques Gayet**, présentée par M. Maurice Fontaine.

On a étudié les modifications de nature physique (gonflement et rétraction) de deux fractions mitochondriales isolées dans des conditions identiques, respectivement du foie et de l'écorce cérébrale de Rat, en fonction de facteurs physiques et chimiques. La stabilité apparente des mitochondries cérébrales est mise en évidence, et l'interprétation de ce résultat conduit à rechercher une méthode d'isolement différente.

Certains agents chimiques, dont l'action consiste à dissocier la phosphorylation de l'oxydation au niveau des particules cytoplasmiques (2.4-dinitrophénol, dérivés de l'acide barbiturique, chlorpromazine, thyroxine), provoquent des variations de perméabilité (1), (2) ou de réactivité chimique différentes (3), (4), au niveau des mitochondries d'origine hépatique ou cérébrale. Le problème important qui se pose dès maintenant est celui de savoir si l'influence de facteurs physiques et chimiques bien déterminés, au niveau des mitochondries isolées du foie et de l'écorce cérébrale du même organisme, se traduit par des modifications physiques identiques. La méthode de Cleland (5) consistant à évaluer quantitativement, en fonction du temps, le degré de gonflement ou de rétraction des particules cytoplasmiques, dans des conditions expérimentales précises, par la mesure du degré de dispersion de la lumière, a été appliquée à nos études.

Nous avons isolé, dans des conditions strictement identiques, deux fractions mitochondriales, d'une part à partir du foie, d'autre part à partir de l'écorce cérébrale du Rat albinos (race Wistar), en solution de saccharose, 0,25 M (pH 7,6). Chaque fraction, après un lavage, a été stockée à 0° C et utilisée dans un délai inférieur à 60 mn. Un volume bien déterminé a été mis en suspension dans un milieu, fondamentalement hypotonique (saccharose, 0,05 M; tri- (hydroxyméthyl)-aminométhane, 0,01 M;

pH 7,4), auquel on a ajouté, soit divers ions, soit divers métabolites ou réactifs. La variation de la densité optique de telles suspensions, obtenues en un temps très court (30 s), a été suivie régulièrement durant 10 mn, pour une longueur d'onde égale à 550 mμ ([6]).



Variation de la densité optique d'une suspension de mitochondries hépatiques (courbe A) et de mitochondries cérébrales (courbe B,) en milieu hypotonique [saccharose, 0,05 M; tri-(hydroxyméthyl)-aminométhane, 0,01 M; pH 7,4], pour une longueur d'onde de 550 mμ, avec une cuve dont la longueur du trajet optique est de 1 cm, à la température de + 25°C. La densité optique au temps zéro a été calculée par extrapolation et elle correspond à la mise en suspension, dans 7 ml de milieu, de 0,03 ml d'un sédiment de mitochondries provenant, soit de 0,80 g de foie frais, soit de 0,90 g de cortex cérébral frais, de Rat albinos (race Wistar).

Le graphique ci-dessus, représentant l'évolution comparative de la densité optique de suspensions mitochondriales hépatique et cérébrale en milieu hypotonique de base, confirme les résultats préliminaires que nous avions récemment publiés ([7]). Les mitochondries cérébrales réagissent, physiquement, d'une manière discrète vis-à-vis d'une hypotonicité importante; cette réaction n'est pas modifiée, ni par l'oxygénation, ni par l'augmentation de la température (de + 25 à + 37° C). Bien plus, le gonflement des mitochondries cérébrales n'est pas accentué après un stockage de la fraction, isolée en milieu saccharosé isotonique, pendant 30 mn à + 37° C.

La présence d'ions orthophosphate (PO_4Na_2H, $2H_2O$, 0,001 M), qui accélère considérablement le gonflement des mitochondries hépatiques, ne se traduit par aucune action sur les mitochondries cérébrales. Par contre, l'ion magnésium (Cl_2Mg, 0,001 M) provoque une stabilisation des deux types de suspensions mitochondriales. Enfin, l'ion calcium (Cl_2Ca, 0,001 M), qui n'est pas un inhibiteur du gonflement des mitochondries hépatiques, stabilise les mitochondries cérébrales. L'adénosine

triphosphate (ATP, sel sodique, 0,001 M), ajouté au milieu hypotonique, et qui est un inhibiteur puissant du gonflement des mitochondries hépatiques [8], phénomène que nous avons nettement confirmé, n'a aucune action sur les mitochondries cérébrales; l'addition d'adénosine diphosphate (ADP, sel sodique, 0,001 M) conduit aux mêmes résultats. L'adjonction de succinate (sel sodique, 0,001 M) provoque un ralentissement considérable du gonflement des mitochondries hépatiques et n'a aucune action sur les particules cérébrales.

De nombreux auteurs ont montré que la présence de 2.4-dinitrophénol inhibe fortement le gonflement des mitochondries hépatiques; ce fait a été confirmé (2.4-DNP, 0,0001 M), et nous avons pu constater que cet agent était totalement inefficace au niveau des mitochondries cérébrales. Le gonflement des mitochondries cérébrales serait donc, apparemment, un phénomène irréversible, si on l'envisage, comme un certain nombre d'auteurs l'ont fait, sous l'angle de réactions d'oxydation phosphorylante. Nous avons pu constater, d'ailleurs, que l'addition de diphosphopyridine nucléotide oxydé (DPN, 0,0001 M), soit seul, soit associé à l'ATP, ne modifiait aucunement la variation de la densité optique de la suspension de mitochondries cérébrales.

Signalons, pour terminer, que l'addition d'un détergent naturel relativement doux, comme la saponine (concentration allant de 0,1 à 0,2 %), s'est traduite par un gonflement des deux types de mitochondries, nettement plus accentué pour le type hépatique.

Comme nous l'avions précisé récemment [7], un certain nombre d'hypothèses peuvent être envisagées pour tenter d'expliquer les faits que nous venons de rapporter succinctement. A l'heure actuelle, nous orientons nos recherches vers la mise au point d'un milieu d'isolement convenable, en ce qui concerne les mitochondries de l'écorce cérébrale. Il semblerait bien, en effet, que la stabilité de ces particules cérébrales ne soit, en réalité, que la manifestation d'une altération préliminaire due aux conditions d'isolement, ce qui confirmerait l'opinion d'un certain nombre d'auteurs [9]. Nous pensons être en mesure, d'ici peu de temps, de donner des résultats intéressants dans cette voie [10].

(1) D. F. Tapley et C. Cooper, *Nature*, 178, 1956, p. 1119.
(2) C. Cooper et D. F. Tapley, *Biochim. Biophys. Acta*, 25, 1957, p. 426.
(3) M. Berger, *J. Neurochem.*, 2, 1957, p. 30.
(4) J. A. Bain, dans *Ultrastructure and Cellular Chemistry of Neural Tissue*, 1 vol., New-York, 1957, p. 139.
(5) *Nature*, 170, 1952, p. 497.
(6) Le rapport détaillé sur nos recherches sera publié ultérieurement.
(7) J. Gayet, *C. R. Soc. Biol.* (sous presse).
(8) J. Raaflaub, *Helv. Physiol. Pharmacol. Acta*, 2, 1953, p. 142; D. F. Tapley, *J. Biol.*

Chem., 222, 1956, p. 325; R. F. WITTER et M. A. COTTONE, *Biochim. Biophys. Acta*, 22, 1956, p. 364; A. FONNESU et R. E. DAVIES, *Biochem. J.*, 64, 1956, p. 769.

(9) G. S. CHRISTIE, J. D. JUDAH et K. R. REES, *Proc. Roy. Soc.*, B, 141, 1953, p. 523; W. N. ALDRIDGE, *Biochem. J.*, 67, 1957, p. 423.

(10) Le Professeur E. C. Slater nous a fait part de suggestions au cours de ce travail.

(*Laboratoire de Physiologie générale de la Faculté des Sciences de Nancy.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur l'inutilité du zinc pour la synthèse de l'invertase de l'*Aspergillus niger. Note de MM. **DIDIER BERTRAND** et **ANDRÉ DE WOLF**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

La culture de l'*Aspergillus niger* sur milieux très pauvres en zinc entraînant une forte diminution du taux des protéines, on pourrait penser *a priori* que toutes les enzymes ont aussi leurs synthèses diminuées. Le cas de l'invertase montre qu'il n'en est rien, le zinc n'intervenant pas, au moins directement, dans la synthèse de cette enzyme.

Antérieurement nous avons montré que le zinc était nécessaire à la production par l'*Aspergillus niger* de glucose-6-phosphatedéhydrogénase et de 6-phosphategluconiquedéhydrogénase actives (1). Cet oligo-élément pouvant, soit intervenir dans la synthèse de ces enzymes, soit en être coenzyme. Comme la diminution du taux de zinc dans le milieu de culture entraîne une perte de poids — et plus spécialement une diminution du poids des protéines formées —, on pourrait penser *a priori* que toutes les enzymes ont, de ce fait, leur synthèse réduite. L'invertase va nous prouver qu'il n'en est rien.

On avait déjà cherché à voir l'influence de la teneur en zinc du milieu de culture sur la sécrétion d'invertase par l'*Aspergillus niger* (2), mais le milieu manquant de divers oligo-éléments, et la technique d'extraction suivie [celle de M. Fernbach (3), c'est-à-dire par broyage du thalle et extraction avec de l'eau], ne convient pas ici. Si bien que ces expériences dont les résultats furent peu nets demandaient à être reprises.

Comme pour nos recherches antérieures, nous avons utilisé la même souche d'*Aspergillus niger* d'origine sauvage et conservée par repiquages fréquents sur milieu gélosé. Les cultures sont faites à 34° dans des récipients de silice, renfermant chacun 20 ml de milieu. Ce dernier est à base de saccharose et de nitrate de sodium, comme sources de carbone et d'azote (4). Le dosage du zinc effectué dans le milieu non purifié, montre qu'il en a de l'ordre de 10 μg/l, quantité restante, assez favorable pour ces essais. Les milieux témoins sont additionnés de 250 μg de zinc par litre, optimum de quantité dans nos conditions de culture. L'ensemencement est fait avec environ 100 000 spores par fiole.

L'invertase a été estimée suivant la technique de E. Fischer et L. Kohtes ([5]), qui consiste à doser le sucre interverti en 3 mn à 25°, en partant d'une solution très récente de saccharose à 2,5 % dans un tampon de pH 4,65. Le sucre interverti formé est dosé par micro-Bertrand ([6]) (il est indispensable de faire un témoin en même temps que la mesure, car la solution acide de saccharose s'hydrolyse avec le temps, si bien que pour de trop faibles quantités d'invertase, les mesures sont aléatoires).

Après essais de diverses méthodes d'extraction, publiées ou non, nous nous sommes arrêtés à celle que nous avons déjà utilisée pour d'autres enzymes ([1]) et qui nous a donné de beaucoup les meilleurs résultats : le thalle rapidement essoré sur papier filtre (sans l'écraser) est mis à congeler à — 15°; après quelques heures, il est broyé au mortier, extrait par deux fois son poids avec un tampon phosphate M/100 de pH 7,5. On centrifuge à 20 000 *g* pour éliminer les débris cellulaires et le culot de centrifugation est traité de nouveau de la même façon. Toutes ces opérations doivent être effectuées à une température d'au plus 4°.

Les protéines sont dosées suivant O. Warbourg et Christian ([7]). Pour éliminer les erreurs accidentelles, on opère statistiquement sur 50 cultures pour les milieux « privés » de zinc et sur 20 pour les témoins.

Voici, à titre d'exemple, les résultats trouvés dans une de nos expériences :

Age des cultures.	Poids sec moyen (mg/culture)		Unités d'invertase par culture		Unités d'invertase par gramme de thalle sec		Unités d'invertase par milligramme de protéine extraite	
	normaux.	carencés.	norm.	caren.	norm.	caren.	norm.	caren.
30 h......	57,0	3,8	15,5	3,45	272	908	2,1	4,9
2 j.......	261,4	11,8	11	17,1	42,3	1450	0,53	4,55
3 j.......	425,8	25,2	< 3	5,4	< 12	214	<0,08	0,32
4 j.......	409,2	23,7	< 1,9	4,1	< 4,6	175	<0,04	0,17

En ce qui concerne le thalle normal, ainsi que l'avait observé M. Javillier ([2]), la 30e heure de culture correspond au maximum de production de l'invertase. Dans le cas du thalle carencé en zinc, ce maximum se produit vers la 48e heure.

Quel que soit le mode d'expression des unités de l'enzyme, il y a toujours plus d'invertase dans les thalles cultivés sur milieu très pauvre en zinc que dans les milieux normaux. D'autre part, contrairement aux résultats antérieurement publiés (résultats dus aux conditions d'extraction), l'invertase disparaît moins vite dans le thalle carencé en zinc que dans le thalle normal. Enfin, le dosage du saccharose restant dans le milieu montre, qu'après 48 h, celui-ci a complètement disparu dans le milieu normal et après quelques heures de plus, dans le milieu témoin. Il n'y a

donc pas de différence sensible à ce point de vue entre les deux thalles. L'invertase étant enzyme induite, il n'est pas surprenant qu'il y en ait un peu plus dans le cas du thalle carencé, peu développé (et où le taux d'enzyme diffusé dans le milieu est nécessairement plus petit) que dans le cas du thalle normal dont la croissance est plus rapide.

Mais ce qui est plus important c'est l'interprétation qu'on peut faire de l'ensemble de ces faits : *le zinc n'intervient pas*, au moins de façon directe, *dans la synthèse de l'invertase*.

(1) D. BERTRAND et A. DE WOLF, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1179.
(2) M. JAVILLIER, *Comptes rendus*, 154, 1912, p. 383.
(3) *Thèse*, Paris, 1890.
(4) D. BERTRAND et A. DE WOLF, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1821; 241, 1955, p. 187; 243, 1956, p. 1924.
(5) *Helv. Chim. Acta*, 34, 1951, p. 1123.
(6) *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 35, 1953, p. 865.
(7) *Biochem. Z.*, 310, 1941, p. 384.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Institut Pasteur, Paris.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Synthèses de* 3.6-*didésoxy-hexoses; détermination de la structure des sucres naturels : abéquose, colitose, tyvelose et ascarylose.* Note (*) de Mme **CLAUDINE FOUQUEY**, MM. **EDGAR LEDERER**, **OTTO LÜDERITZ**, Mme **JUDITH POLONSKY**, Mlle **ANNE-MARIE STAUB**, M. **STEPHAN STIRM**, Mlle **RÉGINA TINELLI** et M. **OTTO WESTPHAL**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Nous rapportons la synthèse du 3.6-didésoxy-D-galactose et du 3.6-didésoxy-D-mannose. Nous montrons que le premier est identique à l'abéquose et le second au tyvelose. Le colitose est l'antipode optique de l'abéquose, l'ascarylose est l'antipode optique du tyvelose.

Au cours des dernières années, nous avons isolé cinq nouveaux sucres naturels $C_6H_{12}O_4$. Quatre de ces sucre à savoir : *l'abéquose* (1), le *tyvelose* (1), (2), le *paratose* (3) et le *colitose* (4) se trouvent dans les polysaccharides des endotoxines de bactéries gram-négatives. Le cinquième, l'*ascarylose*, fait partie de trois glycolipides (les ascarosides A, B et C) isolés des œufs et du tégument de *Parascaris equorum* (5). Après avoir montré que ces sucres étaient des 3.6-didésoxy-hexoses (6), (7) nous avons cherché à établir leur stéréochimie par la synthèse.

La présente Note décrit la synthèse de deux des quatre 3.6-didésoxyhexoses de la série D : ces synthèses ont conduit à la détermination de la structure des quatre sucres naturels : abéquose, colitose, tyvelose et ascarylose.

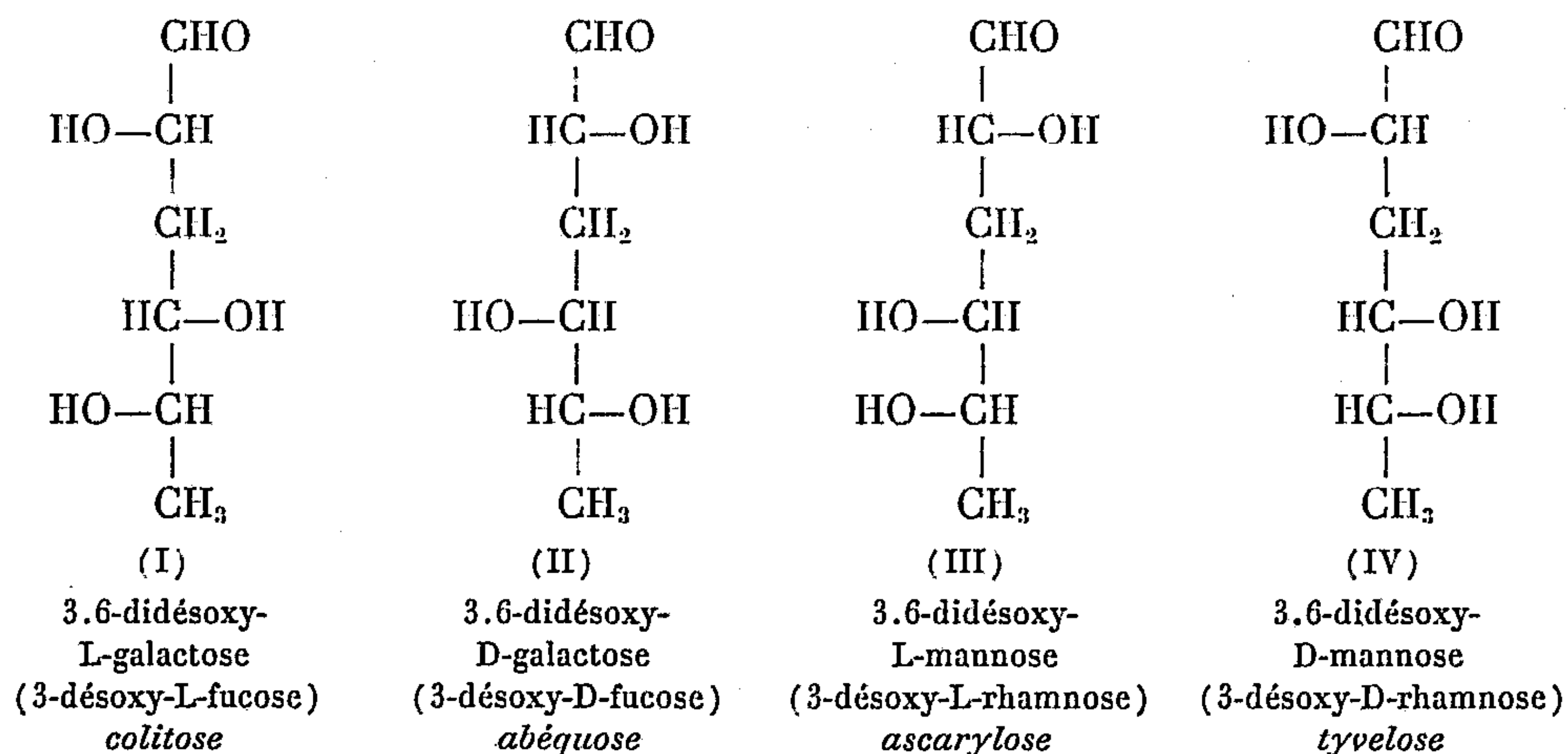
Synthèse du 3.6-*didésoxy*-D-*galactose* (II)*; structure de l'abéquose.* Le 3-désoxy-D-galactose préparé selon F. Weygand et H. Wolz (8) a été trans-

formé en méthylglycoside, puis tosylé. En traitant le 6-mono-tosylate par INa selon R. Allerton et W. G. Overend ([9]), nous avons obtenu le 3.6-didésoxy-6-iodo-D-galactose. Son hydrogénation selon C. A. Grob et D. A. Prins ([10]) a donné le 3.6-didésoxy-D-galactoside de méthyle. Après hydrolyse acide et chromatographie, nous avons obtenu le 3.6-*didésoxy*-D-*galactose* (II) sous forme de sirop, $[\alpha]_D - 3°,2 \pm 0°,6$. La *p*-nitrobiphénylsulfonylhydrazone, $C_{18}H_{21}N_3O_7S$, préparée selon ([11]) fond à 140°.

La réduction de ce sucre (II) par BH_4Na conduit au 3.6-*didésoxy*-D-*galactiol*, F 92-93°, $[\alpha]_D + 51° \pm 2°$, après cristallisation dans l'acétone.

L'identité du 3.6-didésoxy-D-galactose (II) synthétique et de l'abéquose ressort de l'identité des R_f et des $[\alpha]_D$ des sucres libres (tableau I) et de l'absence de dépression des points de fusion de mélange des deux *p*-nitrobiphénylsulfonylhydrazones.

Structure du colitose. — Les chiffres du tableau I indiquent clairement que le colitose est l'antipode optique de l'abéquose, c'est-à-dire qu'il est *identique au* 3.6-*didésoxy*-L-*galactose* (I). L'identité des spectres infrarouges du 3.6-didésoxy-D-galactitol et du colititol ([4]), (son antipode), confirment cette structure.



(I)	(II)	(III)	(IV)
3.6-didésoxy-L-galactose (3-désoxy-L-fucose) *colitose*	3.6-didésoxy-D-galactose (3-désoxy-D-fucose) *abéquose*	3.6-didésoxy-L-mannose (3-désoxy-L-rhamnose) *ascarylose*	3.6-didésoxy-D-mannose (3-désoxy-D-rhamnose) *tyvelose*

Synthèse du 3.6-*didésoxy*-D-*mannose* (IV); *structure du tyvelose.* — Nous avons utilisé comme produit de départ le méthyl 4.6-O-benzylidène 3-désoxy-D-mannoside que nous devons aux Docteurs Pratt et Richtmyer (Bethesda). Après hydrolyse du groupement benzylidène par le chlorhydrate de *p*-nitrophénylhydrazine selon E. Vis et P. Karrer ([12]) nous avons isolé le méthyl 3-désoxy-D-mannoside F 120-123° ([13]). L'action sur ce composé d'une mole de chlorure de tosyle conduit au méthyl 3-désoxy-6-tosyl-D-mannoside que nous avons réduit par $LiAlH_4$.

Le méthyl 3.6-didésoxy-D-mannoside ainsi obtenu est hydrolysé par ClH 0,06 N en 3.6-didésoxy-D-mannose (IV) distillant à 125-150° sous 0,05 mm Hg (température du bain d'air), $[\alpha]_D + 24 \pm 2°$.

La réduction de ce composé par BH_4Na conduit au 3.6-didésoxy-D-mannitol $C_6H_{14}O_4$ qui cristallise dans l'acétone, F 113-115°, $[\alpha]_D - 35 \pm 2°$.

L'identité du 3.6-didésoxy-D-mannose (IV) avec le tyvelose ressort de l'identité des R_f et des $[\alpha]_D$ des sucres libres (tableau I).

TABLEAU I.

		3.6-di-désoxy-D-galactose synthétique.	Abéquose.	Colitose.	3.6-di-désoxy-D-mannose synthétique.	Tyvelose.	Ascarylose.
Sucre libre	F.	Sirop	Sirop	Sirop	Sirop	Sirop	Sirop
	$[\alpha]_D$.........	—3,2	—3,6	+4	+24 ± 2	+25 ± 2	—25 ± 2
	$R_{Rhamnose}$ (*)...	1,16	1,16	1,16	1,29	1,29	1,29
Hexitol	F (°C)......	92-93	93-94	92-94	113-115	112	114-115
	$[\alpha]_D$.........	+51 ± 2	+54 ± 3	—51 ± 2	—35 ± 2	-	+35 ± 2

(*) Pyridine-butanol-eau (4 : 6 : 3).

Structure de l'ascarylose. — Les chiffres du tableau I indiquent que l'ascarylose est l'antipode du tyvelose comme nous l'avions déjà envisagé antérieurement ([5]), ([7]). *L'ascarylose est donc le* 3.6-*didésoxy*-L-*mannose* (III); cette structure est confirmée par l'identité des spectres infrarouges de l'ascarylitol ([7]) et du 3.6-didésoxy-D-mannitol (son antipode).

Confirmation immunologique de l'identité des sucres synthétiques et naturels. — Nous avons montré le rôle prépondérant joué par les 3.6-didésoxy-hexoses dans la spécificité de certains motifs antigéniques des polyosides des Salmonelles ([4]), ([14]). L'abéquose inhibe la précipitation de certains anticorps, présents dans un sérum anti *S. paratyphi* B, par le polyoside homologue (oxydé par IO_4H). Le tyvelose inhibe la précipitation de certains anticorps présents dans un sérum anti *S. typhi* par le polyoside correspondant (oxydé par IO_4H). Ces inhibitions sont strictement spécifiques : la précipitation des anticorps par un polyoside ne peut être inhibée que par le 3.6-didésoxy-hexose qu'il contient et par aucun des autres isomères. Les résultats ci-dessous confirment que l'*abéquose est identique au* 3.6 *didésoxy*-D-*galactose* et que le *tyvelose est identique au* 3.6-*didésoxy*-D-*mannose* (tableau II).

TABLEAU II.

Anticorps utilisés.	% d'inhibition observé avec	
	Abéquose.	3.6-didésoxy-D-galactose.
Anticorps anti *S. paratyphi* B.........	53	56
	Tyvelose.	3.6-didésoxy-D-mannose.
» » *S. thyphi*..............	57	68

(*) Séance du 14 avril 1958.

(1) O. Westphal, O. Lüderitz, I. Fromme et N. Joseph, *Angew. Chem.*, 65, 1953, p. 555.
(2) G. Pon et A. M. Staub, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 34, 1952, p. 1132.
(3) D. A. L. Davies, I. Fromme, O. Lüderitz, A. M. Staub et O. Westphal, *Nature*, 181, 1958, p. 822.
(4) O. Lüderitz, A. M. Staub, S. Stirm et O. Westphal, *Biochem. Z.*, 1958 (sous presse).
(5) C. Fouquey, J. Polonsky et E. Lederer, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 39, 1957, p. 101.
(6) I. Fromme, K. Himmelspach, O. Lüderitz et O. Westphal, *Angew. Chem.*, 69, 1957, p. 643.
(7) C. Fouquey, J. Polonsky et E. Lederer, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 40, 1958 (sous presse).
(8) F. Weygand et H. Wolz, *Ber.*, 85, 1952, p. 259.
(9) R. Allerton et W. G. Overend, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 1483.
(10) C. A. Grob et D. A. Prins, *Helv. Chim. Acta*, 28, 1945, p. 840.
(11) O. Westphal, H. Feier, O. Lüderitz et I. Fromme, *Biochem. Z.*, 326, 1954, p. 139.
(12) E. Vis et P. Karrer, *Helv. Chim. Acta*, 37, 1954, p. 378.
(13) G. N. Richard, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 4511.
(14) A. M. Staub et R. Tinelli, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 39, 1957, Sup. p. 65.

*(Dr. A. Wander Forschungs Institut, Freiburg-Zähringen.
Institut de Biologie physicochimique et Institut Pasteur, Paris.)*

ENZYMOLOGIE. — *Action de la ribonucléase sur les échanges ioniques (potassium) d'organes isolés.* Note de MM. **Joseph Stolkowski** et **Alain Reinberg**, présentée par M. Maurice Fontaine.

La ribonucléase, agissant sur des cellules animales vivantes, les appauvrit en potassium. Les modalités de cette action suggèrent l'existence d'une liaison entre le potassium et les acides ribonucléiques polymérisés.

Conditions expérimentales. — Nous opérons surtout sur des cœurs d'*Helix aspersa* (Müll.), placés par groupes de 10 ou 20 en milieu de Cardot (1), (2); la solution est tamponnée à l'aide de bicarbonate de sodium et de soude, en présence ou en l'absence de phosphate monosodique, ou à l'aide de tris[tri-(hydroxyméthyl-aminométhane)] à pH 7,2 en général.

L'enzyme utilisée est de la ribonucléase (RN-ase) préparée suivant Mac Donald (3) ou de la ribonucléase cristallisée Worthington, chauffées à 70° pendant 20 mn, pour supprimer toute activité protéolytique. Les solutions traitées contiennent 150 μg/ml d'enzyme. Les temps d'action sont de 1 h 30 mn à 2 h; exceptionnellement ils sont prolongés au-delà de 10 h.

Les solutions témoins ne contiennent pas de sulfate de salmine, de lysosyme cristallisé, ni d'uréase (extrait de farine de Soja), composés que l'on peut utiliser comme témoins de la RN-ase : nous avons en effet constaté que ces substances ne modifient pas la teneur en potassium des préparations.

Le potassium et le sodium sont dosés au photomètre à flammes après extraction des tissus par l'acide nitrique 0,75 N pendant 24 h. Les mouvements « d'entrée » et de « sortie » du potassium des cellules ont été étudiés à l'aide de radio-potassium ^{42}K.

Résultats. — Le tableau I montre clairement que la *ribonucléase appauvrit les cellules en potassium.*

TABLEAU I.

Variations de la teneur en potassium (milliéquivalents pour 1 000 g *de substance fraîche) de cœurs isolés d'*Helix aspersa *soumis à l'action de la ribonucléase* = 150 μg/ml, *pendant* 120 mn. *Milieu de Cardot.*

	pH 7,2.			pH 8,2.		
	m.	σ_m.	*n.*	*m.*	σ_m.	*n.*
Témoins...............	59,4	0,68	70	62,0	0,86	25
Traités................	54,0	0,75	59	57,2	1,01	25

Les variations simultanées de la teneur en sodium sont irrégulières et ne sont pas significatives; par ailleurs, celles de l'hydratation cellulaire en présence de RN-ase sont trop faibles pour rendre compte des variations observées sur le potassium.

Dans certaines séries d'essais (exceptionnellement) nous n'avons pas observé d'effet de la RN-ase. La concentration de 150 μg/ml utilisée ne semble pas être en cause, car dans d'autres essais, la RN-ase à 20 ou 80 μg/ml se révélait efficace. Statistiquement, l'appauvrissement en potassium est de 9,5 % environ.

Nous avons retrouvé un appauvrissement comparable sur les glandes séricigènes des chenilles de *Galleria mellonella* (L.), les glandes salivaires d'*Helix aspersa*, des leucocytes humains, des coupes de foie de cobaye.

L'enregistrement graphique de l'activité automatique spontanée de cœurs isolés d'*Helix aspersa* met en évidence, sous l'influence de la ribonucléase après 10 à 20 mn d'action, des perturbations comparables à celles que produit un appauvrissement en potassium (diminution de l'amplitude et de la fréquence des contractions). L'étude des échanges de potassium entre cellules traitées et milieu montre que l'appauvrissement observé résulte à la fois : 1° d'une accentuation de la sortie; 2° d'un ralentissement de l'entrée.

En élevant le pH des solutions de 7,2 à 8,2, on atténue plus ou moins la sortie, mais l'*inhibition de l'entrée du potassium n'est en rien affectée.*

Nous avons dosé les acides ribonucléiques (ARN) des préparations en utilisant la méthode de Ogur et Rosen, modifiée par Steinert (4) : on trouve *autant* d'ARN polymérisé dans les cœurs traités que dans les cœurs témoins. Il en est de même dans tous les cas où l'on modifie le milieu en faisant varier le pH, la température, la concentration en potassium (variations

du rapport K/Na), la pression osmotique. Il semble cependant que la pression osmotique, et *elle seule* puisse influencer la teneur de ces tissus en ARN polymérisé en l'absence de RN-ase.

Par contre, si l'on opère sur des coupes de foie de cobaye, l'appauvrissement en K sous l'action de la RN-ase s'accompagne d'une diminution très nette de la teneur des coupes en ARN polymérisé (*cf.* tableau II).

Tableau II.

Variations de la concentration en K *et* ARN *polymérisé dans des coupes de foie de cobaye soumises à l'action de la* RN-ase, *pendant* 150 mn. *Milieu de Tyrode phosphaté et glucosé, à* 38°, *oxygéné*; pH 7,4.

	Blancs.			Témoins.			Traités RN-ase 150 μg/ml.		
	m.	*n.*	σ_m.	*m.*	*n.*	σ_m.	*m.*	*n.*	σ_m.
K (mEquiv. pour 1 000 g poids frais)	78	10	1,7	57,9	10	1,8	52,5	9	1,9
ARN (μM de phosphore par g poids sec délipidé)	46,6	4	1,6	46,5	6	1,2	38,1	6	1

m, moyenne; *n*, nombre d'échantillons; σ_m, erreur standard de la moyenne.

Interprétation. — J. Brachet ([5]) a déjà signalé que la ribonucléase, agissant sur les cellules vivantes, pouvait avoir une influence physiologique sans qu'on puisse pour autant détecter dans certains cas un appauvrissement en ARN, alors que dans d'autres (foie notamment) la diminution est nette.

J. Brachet propose deux hypothèses pour interpréter les résultats du premier type : formation d'un complexe entre la RN-ase et l'ARN intracellulaire ou *remaniement de la structure de certains* ARN. Il nous paraît que cette dernière hypothèse est de nature à éclairer l'ensemble de nos observations : en ce qui concerne l'accentuation de la sortie des ions K^+, on peut admettre qu'elle résulte de leur déplacement par les ions H^+ ([1]), ([2]), libérés dans la cellule au cours du « remaniement » (cas des cœurs) ou de la dépolymérisation effective des ARN (cas du foie de cobaye), sous l'influence de la RN-ase.

En ce qui concerne l'inhibition de l'entrée on peut l'interpréter en admettant qu'il existe une liaison entre une partie du potassium intracellulaire et l'ARN polymérisé ou en voie de polymérisation. En effet, cette liaison, « complexant » des ions K^+, modifierait l'équilibre ionique et provoquerait un appel de potassium vers l'intérieur de la cellule. Par son action sur les ARN, la ribonucléase inhiberait ce processus.

Cette conception diffère de celle de Lansing et Rosenthal ([6]) pour qui

l'entrée des ions Ca^{++} dans les cellules d'*Elodea Canadensis* est due à la formation d'un complexe entre ces ions et les ARN de la seule membrane cellulaire.

(1) J. Stolkowski et A. Reinberg, *Ann. Endocrin.*, 17, 1956, p. 137-159.
(2) A. Reinberg et J. Stolkowski, *Ann. Endocrin.*, 18, 1957, p. 681-705.
(3) Mac Donald, *J. Gen. Physiol.*, 32, 1948, p. 39-42.
(4) M. Steinert, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 33, 1951, p. 549.
(5) J. Brachet, *Publ. Staz. Zool. Napoli*, 27, 1955, p. 146-159.
(6) A. I. Lansing et T. B. Rosenthal, *J. Cell. Comp. Physiol.*, 40, 1952, p. 337.

CANCÉROLOGIE. — *Cancers du nickel et complexes histamine-sels de nickel.*
Note de M[lle] **Simone Hatem**, présentée par M. Christian Champy.

L'histamine se complexe avec les sels de nickel, phénomène mis en évidence par la méthode des variations continues de P. Job. L'application de nickel faisant apparaître le cancer au lieu même du dépôt, la formation de tels complexes expliquerait la naissance de ces tumeurs.

Dans un travail précédent, nous avons établi que le thallium forme un complexe avec l'histamine (1) et, dans une étude parallèle, on a observé que des applications de sel de thallium provoquent la destruction des terminaisons nerveuses (2) et entraînent parfois des cancers (3).

Nous avons également montré que l'argent s'associait à l'amine (4) et, par ailleurs, des cancers apparaissent nombreux lorsque le métal est inséré dans la paroi abdominale de rats (5).

Nous sommes loin, cependant, de considérer que tout sel minéral susceptible de s'associer à l'histamine précède invariablement l'apparition du cancer étant donné les différents caractères de solubilité, de diffusibilité et de stabilité des systèmes en contact. Ainsi, de nombreux auteurs ont relevé que certains métaux pouvaient, mais dans des conditions déterminées, provoquer des cancers. Nous relevons quelques noms [(6) à (10).]

Le nickel, en particulier, a fait l'objet d'études poussées [(11) à (14)]. Dans une série d'expériences remarquables (14), l'auteur démontre que le métal administré par injections intraveineuses et dispersé dans tout l'organisme n'est pas cancérigène, tandis que des applications prolongées de nickel métallique produisent le cancer au lieu même du dépôt. Le métal était enrobé de gélatine, la gélatine étant elle-même dans une solution isotonique de chlorure de sodium. Le véhicule seul s'est révélé sans action au lieu même de l'application et l'auteur a, de plus, utilisé un autre véhicule. Cette activité du nickel se manifeste chez les rats, chez les

lapins et non chez les souris; ceci prouve, déclare l'auteur, qu'il y a bien là un cancer du nickel avec un certain caractère de spécificité et non l'hypothétique irritation d'un métal quelconque.

D'autre part, des cancers se sont développés nombreux en Norvège et au Canada chez des ouvriers qui purifient le métal ([15]).

Nous inspirant de ces considérations et prévoyant que, peut-être, la formation d'un complexe avec une autre amine nerveuse qui influence la différenciation cellulaire expliquerait la naissance de tumeurs au lieu même du dépôt, nous avons étudié les systèmes sels de nickel^{+}-histamine en phase aqueuse.

L'amine a été mise en contact avec le chlorure, le nitrate et le sulfate de nickel. Nous avons fait l'étude dans l'ultraviolet, par la méthode des variations continues appliquées à l'absorption lumineuse selon P. Job ([16]). L'examen des solutions équimoléculaires prises à volume constant révèle un écart très net à la loi d'additivité indépendamment de la longueur d'onde choisie et de la concentration utilisés et ceci pour les trois systèmes considérés. Cet écart est maximum pour le mélange contenant 2 mol d'histamine et 1 mol de sel métallique.

L'étude a été faite aux concentrations suivantes :

— pour le chlorure de nickel, M/10, M/50, M/200, M/500;

— pour le nitrate de nickel, M/10, M/20, M/50, M/100;

— pour le sulfate de nickel, M/5, M/10, M/20. Dans ce cas, un louche apparaît, puis un précipité pour les mélanges dont la dilution est supérieure à M/40; ce phénomène trouvera une explication dans les lignes qui suivent. Les longueurs d'onde utilisées varient entre 2 450 et 2 600 Å.

On observe, de plus, un déplacement de bandes de la façon suivante :

Chlorure de nickel M/10.	Mélange M/10 à 66 % d'histamine.
M : 3 950 Å	M : 3 540-3 580 Å
M : 6 900 à 7 100 Å	M : 5 700-5 800 Å

Les déplacements sont du même ordre pour les mélanges $(NO_3)_2$ Ni-Hi, et (SO_4) Ni-Hi faits dans les mêmes conditions. Il est bien probable que le complexe sel de Ni-$(Hi)_2$ apparaît.

L'étude des solutions non équimoléculaires donne, pour le calcul de la constante K de dissociation, différentes valeurs. Un résultat analogue avait été trouvé par P. Job dans l'étude des complexes sel de nickel-ammoniac ([16]). Du fait de cette particularité, il a paru utile d'opérer à force ionique constante et nous avons introduit ClNa dans le mélange aqueux (Cl_2Ni, Hi) afin d'amener à 0,2 la force ionique. On trouve des maximums beaucoup plus accusés mais toujours au même point. Nous

reproduisons les valeurs obtenues dans le cas du chlorure de Ni pour :

$$K = \frac{p\Gamma^2[(p+2)x-2]^3}{(p-1)^2(2-3x)} \quad (^{15}).$$

Γ.	P.	x.	K.
1/10	1/20	0,8	$6,4.10^{-5}$
1/50	5	0,45	$1,9.10^{-3}$
1/500	50	0,2	$1,7.10^{-3}$
1/100	10	0,3	$7,7.10^{-5}$

Les valeurs de K sont du même ordre pour le système $(NO_3)_2$ Ni-Hi, la discordance se vérifie donc.

Pour le système (SO_4) Ni-Hi, la présence d'un louche dans les solutions diluées interdit de faire l'étude des solutions non équimoléculaires sur une échelle suffisante.

La formation d'un précipité, dans certains cas seulement, et la multiplicité des valeurs observées pour K permettent de croire que l'histamine comme l'ammoniac [(16)-(17)] forme, avec les sels de Ni, plusieurs complexes en solution aqueuse.

Comme dans l'ultraviolet, les variations continues appliquées au pH laissent prévoir le complexe sel Ni^{++}-$(Hi)_2$. La courbe présente une inflexion très nette pour les mélanges équimoléculaires (M/5, M/20, M/100) contenant 66 % d'histamine.

On peut conclure à la rencontre histamine-nickel. Ainsi l'histamine, une fois captée par le métal, l'équilibre des neurones est-il perturbé.

Par ailleurs, il est curieux de relever que le plomb ne donne pas, observé dans les mêmes conditions que le nickel, de complexes solubles avec l'histamine. Or, le plomb s'est révélé absolument inactif comme cancérigène à de très nombreux expérimentateurs qui l'ont administré de façons multiples et, en particulier, par application sur la peau [(18) à (21)].

Cette étude sera poursuivie et d'autres métaux seront examinés tant sur le plan physicochimique que sur celui de la Biologie, mais, déjà, l'affinité de l'amine nerveuse pour les substances cancérigènes organiques semble se vérifier pour les substances cancérigènes minérales.

(1) S. HATEM, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1190.
(2) C. CHAMPY et S. HATEM, *C. R. Soc. Biol.*, 1957 (sous presse).
(3) J. THARANNE, *Thèse Médecine*, Paris, 1957.
(4) S. HATEM, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1018.
(5) B. S. OPPENHEIMER, P. OPPENHEIMER, I. DANISHEGSKY et A. P. STOUT, *Cancer Research Chicago*, 16, n° 5, juin 1956, p. 439-441.
(6) J. K. NARAT, *J. Cancer Research*, 9, 1925, p. 1935-1947.
(7) L. I. FALLIN et K. E. CROMZEWA, *Amer. J. Cancer*, 36, 1939, p. 233-236.
(8) H. R. SCHINZ et E. UEHLINGER, *Z. Krebsforsch.*, 52, 1942, p. 425-437.

(9) J. M. Barnes, F. A. Denz et H. A. Sissons, *Brit. J. Cancer*, 4, 1950, p. 412-422.
(10) W. C. Hueper, J. H. Zuefle, A. M. Link et M. G. Johnson, *J. Nat. Cancer Inst.*, 13, 1952, p. 291-305.
(11) P. J. Hanzlik et E. Presho, *J. Pharmacol. et Exp. Therap.*, 21, 1923, p. 145.
(12) H. Burrows et E. Boyland, *Amer. J. Cancer*, 32, 1938, p. 367.
(13) W. C. Hueper, *Texas Rep. Biol. et Méd.*, 10, 1952, p. 167-186.
(14) W. C. Hueper, *J. Cancer Inst.*, 16, n° 1, août 1955.
(15) G. P. Barnett, *Annual Report of the Chief Inspector of Factories for the Year* 1948, London; Her Majesty's Stationery Office, 1949.
(16) P. Job, *Ann. Chim.*, 10e série, OX, mars-avril 1928.
(17) Mlle de Vijs, *Recueil Trav. Chim.*, 44, 1925, p. 663.
(18) A. Risi, *Arch. Intern. de Pharmacodyn. et de Pharm. thérap.*, 17, 1937, p. 118-127.
(19) A. Haddow, C. M. Scott et J. D. Scott, *Proc. Roy. Soc. London*, B, 122, 1937, p. 477-507.
(20) A. Hadoow et Russell, *Amer. J. Cancer*, 29, 1937, p. 363-366.
(21) L. Jecklin, Bleistaub et Lungenkrebs, *Schweiz med. Wschr.*, 86, n° 31, 1956, p. 891-892.

(Laboratoire du C. N. R. S., 21, rue de l'École-de-Médecine.)

La séance est levée à 15 h 30 m.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE MARS 1958.

(*Suite.*)

Bile peritonitis an experimental study in rabbits, by LARS THORÉN, in *Acta chirurgica scandinavica Supplementum* 230. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1958; 1 fasc. 21 cm.

Project Rand-Dynamic Programming, by RICHARD BELLMAN. Santa Monica, Cal., The Rand Corporation, 1956; 1 vol. 23,5 cm.

Centenaire de la naissance de Émile Picard. Paris, s. d.; 1 vol. 22,5 cm.

Théorie mathématique des phénomènes électrodynamiques uniquement déduite de l'expérience, par ANDRÉ-MARIE AMPÈRE. Nouveau tirage augmenté d'un avant-propos de EDMOND BAUER. Paris, Librairie scientifique Albert Blanchard, 1958; 1 vol. 24 cm.

Temps, espace, matière. Leçons sur la théorie de la relativité générale, par HERMANN WEYL. Traduites sur la quatrième édition allemande par GUSTAVE JUVET et ROBERT LEROY. Nouveau tirage augmenté de Commentaires par GEORGES BOULIGAND. Paris, Librairie scientifique Albert Blanchard, 1958; 1 vol. 24 cm.

Johann Heinrich Merck und sein Bekenntnis zur französischen Revolution (I und II. Teil), von HERMANN BRÄUNING-OKTAVIO. Weimar, Arion Verlag, 1957; 2 fasc. 24 cm.

Haut-Commissariat de la République en A. O. F. Service de géologie et de prospection minière, feuilles : *Conakry-E* et *Conakry-O*, au 1/500 000e, par LOUIS DELAIRE. 2 pl. 60 × 54 cm.

Les réflexes barorécepteurs d'origine vasculaire, par CORNEILLE HEYMANS, in *C. R. du IIe Congrès international d'Angéiologie.* Fribourg, 1955; 1 tirage à part 24 cm.

Method for administering micromicellar aerosols to guinea-pig isolated, by L. DAUTREBANDE, A. L. DELAUNOIS, CORNEILLE HEYMANS, in *Proceedings of the Physiological Society* 2-3 novembre 1956, *Journal of Physiology*, 135; 1 feuille 24 cm.

Extraits des *Archives internationalés de Pharmacodynamie et de Thérapie*, publiées par CORNEILLE HEYMANS. Vol. CVII, fasc. III-IV, 1956. *Action du sarin sur le poumon isolé et perfusé de cobaye*, par B. K. BHATTACHARYA et A. POCHET. *Carotyd sinus baroreceptors and adrenaline hypertension*, by CORNEILLE HEYMANS, A. F. DE SCHAEPDRYVER, THEODORE O. KING. Vol. CIX, fasc. I-II, 1957 : *Action of Drugs on Pulsatory expansion of the carotid sinus carotide artery*, by CORNEILLE HEYMANS, A. L. DELAUNOIS, A. LUIGI ROVATI. Vol. CX, fasc. I, 1957 : *The effect of sodium nitrite and barium chloride on the carotid sinus reflex and blood pressure*, by A. LUIGI ROVATI, E. POULSEN,

THEODORE O. KING. *The Antagonism of 5-hydroxytryptamine pneumoconstriction*, par THEODORE O. KING. *The effects of anticholinesterase drugs on the isolated guinea-pig lung*, by THEODORE O. KING, EMIL POULSEN, LUIGI A. ROVATI. Vol. CX, fasc. II-III, 1957 : *Action neutralisante, protectrice et prophylactique d'aérosols pneumo-dilatateurs vis-à-vis d'aérosols pneumoconstructeurs (substances pharmacologiques et poussières)*, par L. DAUTREBANDE, A. L. DELAUNOIS, CORNEILLE HEYMANS. Vol. CX, fasc. IV, 1957 : *Pharmacological Actions on the carotid sinus baroreceptors in arterial hypertension*, by G. MATTON. Vol. CXI, fasc. III, 1957. *Factors determining the intra-pulmonary distribution of intravenously injected emboli in the dog*, by R. VERBEKE. Vol. CXII, fasc. III-IV, 1957 : *Action of chlorpromazine on the vagal cardio-inhibitory center*, avec résumé, by G. R. DE VLEESCHHOUWER, THEODORE O. KING, EMIL POULSEN, A. LUIGI ROVATI. Vol. CXIII, fasc. I-II, 1957 : *Pharmacological effects of bicarnésine on flow and composition of thoracic duct lymph in dogs* avec résumé, by A. F. DE SCHAEPDRYVER, G. R. DE VLEESCHHOUWER. Vol. CXIII, fasc. III-IV, 1958 : *Influence du disulfiram (Antabus) sur le métabolisme de l'alcool éthylique marqué chez la souris*, par H. CASIER, H. POLET. Bruxelles, Office international de Librairie; 12 fasc. 24,5 cm.

(*A suivre.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 28 AVRIL 1958.

PRÉSIDENCE DE M. PAUL MONTEL.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** annonce à l'Académie le décès de M. **Charles Mauguin**, Membre de la Section de Géologie, survenu à Villejuif (Seine), le 25 avril 1958. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants en signe de deuil.

L'allocution nécrologique d'usage sera lue en l'une des prochaines séances par M. **Charles Jacob**.

M. **Arnaud Denjoy** signale à l'Académie la présence de M. **André Nikolaevitch Kolmogorov**, Membre de l'Académie des sciences de l'U. R. S. S., Doyen de la Faculté des sciences de l'Université de Moscou. M. le Président lui souhaite la bienvenue et l'invite à prendre part à la séance.

Notice nécrologique sur Reginald Aldworth Daly,
Correspondant pour la Section de Géologie,
par M. **Charles Jacob**.

Le Professeur **Daly** (**Reginald Aldworth**) dont nous apprenons seulement la mort à Cambridge, Massachusetts, le 19 septembre 1957, était né le 19 mai 1871, près de Napanee, Ontario, Canada. Ses premières études scientifiques furent faites à l'Université Victoria, dans sa province natale, qu'il quitta à 20 ans, pour l'Université Harvard, à Cambridge, États-Unis, où il obtint le doctorat en 1896. Venu en Europe, de 1896 à 1898, il suivit des cours à Heidelberg chez Karl Rosenbusch, puis à Paris, aux côtés d'Alfred Lacroix. Devenu Instructeur d'Harvard, il se vit confier le poste de géologue attaché à la Commission des frontières internationales. A ce titre, il accomplit une reconnaissance détaillée le long du 49e parallèle entre les

grandes plaines de l'Ouest et le Pacifique, à travers les reliefs dont les Montagnes Rocheuses ne représentent que le bord oriental. La rédaction de son rapport mit Daly en contact avec une foule de problèmes pétrographiques, stratigraphiques et tectoniques, abordés avec une éducation moderne et un rare éclectisme personnel.

De 1907 à 1912, il est professeur à Cambridge dans le *Massachusetts Institute of Technology*, puis, en 1912, il revient à Harvard, cette fois comme Professeur titulaire de Géologie, dans une chaire illustrée par des maîtres éminents, notamment notre Correspondant W. M. Davis. Et ce sont également alors des voyages, aux îles de Sainte-Hélène et de l'Ascension et sur tout le territoire de l'Afrique du Sud, pour y étudier les massifs intrusifs et les cheminées volcaniques.

Orateur brillant, maître dans l'art d'exposer des idées souvent originales, Daly a publié, en dehors de nombreux Mémoires techniques, des Ouvrages généraux qui ont connu un gros succès. A citer, par exemple : *Our mobile earth* (1926), *Igneous rocks and the depths of the earth* (1933) et surtout : *The changing world of the Ice Age* (1934), où l'auteur rattache l'émersion de certaines îles coralliennes du Pacifique aux changements de volume de l'Océan par des alternances de congélation et de fusion d'une partie des eaux marines.

A rappeler encore le rôle de Daly dans l'organisation de la Session du Congrès géologique international, tenue au Canada en 1913, et alors sa part dans la conduite des excursions dans le Dominion. A la retraite et professeur honoraire en 1944, ses élèves et admirateurs lui ont dédié un volume de mélanges, écrit en son honneur. Et la même année, il s'est vu attribuer la Médaille Penrose, l'une des plus hautes distinctions mondiales de la Géologie.

En terminant, soulignons l'amitié fervente de Daly pour la France. Bibliothécaire en chef auprès des armées américaines pendant la guerre de 1914-1918, ses interventions en faveur de nos compatriotes furent innombrables. Aussi était-il plus que désigné pour devenir, le 20 mai 1946, notre Correspondant, sur un rapport d'Emmanuel de Margerie, qui le connaissait personnellement, rapport auquel cette Notice nécrologique a fait de très larges emprunts.

CHIMIE MINÉRALE. — *Action du césium sur l'anhydride carbonique.* Note (*) de MM. LOUIS HACKSPILL et RALPH SETTON.

Le gaz carbonique se combine au césium. Si l'on opère aux environs de 0° et avec du métal en couche suffisamment mince, on obtient un composé bleu-noir dont la formule brute est CO_2Cs_2 et qui, par hydrolyse, donne une molécule de formiate de césium pour une d'hydroxyde $CsOH$.

Expérience de Rengade. — D'après Rengade ([1]), le sodium, le potassium, le rubidium et même le césium seraient sans action sur l'anhydride carbonique à la température ordinaire et même à une température bien supérieure à celle de leur fusion. Lorsqu'une réaction se produit, il y a réduction complète de CO_2 avec mise en liberté de carbone.

Dans ses travaux sur les métaux alcalins, Rengade a souvent utilisé le gaz carbonique comme atmosphère inerte. Il conservait le rubidium et le césium sous l'huile de vaseline. Pour les utiliser, il en découpait un fragment et l'introduisait dans un appareil lui permettant de laver le métal avec de l'éther de pétrole sec, puis de le débarrasser de ce solvant par un courant de gaz carbonique. Le métal était alors fondu (F 28°,5 dans le cas du Cs) et amené, par inclinaison de l'appareil, dans une nacelle préparée pour le recevoir et mise à l'abri de l'air. Opérant ainsi, Rengade avait bien remarqué l'existence d'une faible quantité d'un produit restant adhérent au tube où le métal avait été fondu, mais il avait admis qu'il s'agissait d'une impureté apportée par le métal, que la décantation suffisait à l'éliminer.

Action de Cs *sur* CO_2 *d'après Clusius et Mollet.* — En 1956, K. Clusius et H. Mollet ont publié une importante étude sur l'action du césium sur divers gaz ([2]).

Ils sont les premiers à avoir mis en évidence l'action, à la température ordinaire, du césium sur l'anhydride carbonique pur et sec. Cette action se manifeste par la formation d'une pellicule bleu-noir à la surface du métal et par un dégagement de chaleur; elle reste superficielle et ne se propage pas en profondeur. Pour la rendre plus complète, les auteurs précités ont utilisé une couche métallique d'assez faible épaisseur obtenue en distillant le césium dans le vide et en le condensant sur la surface intérieure d'un ballon de verre de grandes dimensions. Dès que le CO_2 fut introduit dans le ballon, la surface du métal devint bleu-noir et une élévation de température, sensible à la main, se produisit. Néanmoins, malgré l'excès de gaz carbonique présent, il restait encore du métal libre en fin d'expérience. *A priori*, rien ne permettait de faire une hypothèse sur la nature du produit résultant de l'action de Cs sur CO_2.

Mais Clusius et Mollet ont en outre montré :

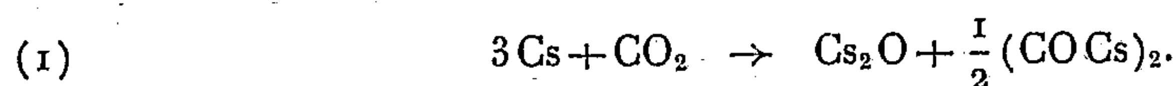
1° que la réaction ne donne naissance à aucun gaz;

2° que le composé (ou mélange) bleu-noir ne renferme pas de carbone libre;

3° que l'hydrolyse du produit en question a lieu sans qu'il y ait formation de précipité insoluble, et que la solution ainsi obtenue renferme de l'hydroxyde Cs OH et du glycolate $CH_2\,OH\,CO_2\,Cs$.

Telles sont les données expérimentales. Les auteurs en tirent les conclusions suivantes :

1° Le césium réduirait incomplètement l'anhydride carbonique en donnant un oxyde de césium (« mal défini » ?) et le composé $(CO\,Cs)_2$, qu'on désigne généralement sous le nom impropre de césium carbonyle :



$$(1) \qquad 3\,Cs + CO_2 \rightarrow Cs_2O + \frac{1}{2}(CO\,Cs)_2.$$

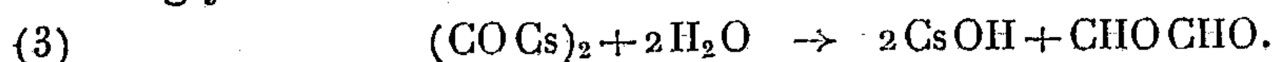
D'après cette réaction, le rapport Cs/C serait égal à 3, mais il n'a pas été déterminé expérimentalement. Il serait en réalité plus grand que 3 puisqu'il reste du Cs non combiné ou à l'état de sous-oxyde.

2° Lorsqu'on dissout le produit bleu-noir dans l'eau, il se forme de l'hydroxyde Cs OH :



$$(2) \qquad Cs_2O + H_2O \rightarrow 2\,CsOH$$

et du glyoxal :



$$(3) \qquad (CO\,Cs)_2 + 2\,H_2O \rightarrow 2\,CsOH + CHO\,CHO.$$

Le glyoxal s'hydrolyse à son tour en donnant de l'acide glycolique (réaction de Cannizzaro) :



$$(4) \qquad CHO\,CHO + CsOH \rightarrow CH_2OH\,CO_2Cs.$$

Quant à l'excès de métal, il donne évidemment avec l'eau de l'hydroxyde Cs OH et de l'hydrogène, mais les auteurs n'en parlent pas.

En résumé, CO_2 serait réduit à froid par Cs en oxyde de carbone CO qui réagirait instantanément sur un autre atome de césium pour donner le composé $(CO\,Cs)_2$, lui-même caractérisé par les produits de son hydrolyse.

Nouvelles expériences. — On peut regretter que les recherches de Clusius et Mollet soient purement qualitatives et qu'aucun dosage ne soit venu confirmer leurs hypothèses. Pour remédier à cette lacune, nous avons répété ces expériences en leur faisant subir quelques modifications tendant à leur donner un caractère quantitatif :

1° Le césium mis en œuvre a été pesé;

2° La combinaison totale du métal avec l'anhydride carbonique a été réalisée;

3° Nous avons mesuré la quantité de CO_2 fixée par Cs.

Il est facile de peser avec précision le métal utilisé pour une expérience [3].

Dans une atmosphère de CO_2, le césium se recouvre d'une couche de produit de la réaction qui protège le reste du métal. Cette couche superficielle a tout de même une épaisseur, si petite soit-elle. Si le métal se trouve en couche d'une épaisseur du même ordre, il doit être entièrement transformé au contact du gaz carbonique en excès. C'est bien ce que nous avons observé. Nous avons déposé le métal en couche très fine, dans un vide très poussée, en le volatilisant à l'aide d'une flamme peu chauffante. Dans plusieurs expériences, la couche de métal ainsi obtenue a pu être entièrement transformée.

Le dispositif que nous avons utilisé est représenté par le schéma de la figure 1. G est un ballon servant de réservoir de CO_2 pur et sec; V_1, une jauge dont le volume intérieur entre R_1 et R_2 a été mesuré avec précision; M est un manomètre à mercure, et P un piège où le gaz carbonique peut être condensé sous la forme solide, puis volatilisé à une température t_0 dans un volume V_2 (délimité par R_2, R_3, R_4 et R_5, et mesuré par rapport à V_1) et sous une pression p_0 indiquée par M. Le tube T est le tube laboratoire où a lieu la réaction; son volume est d'environ 500 ml, et son diamètre intérieur 50 mm. Une pompe à diffusion permet de faire le vide à 10^{-4} mm Hg.

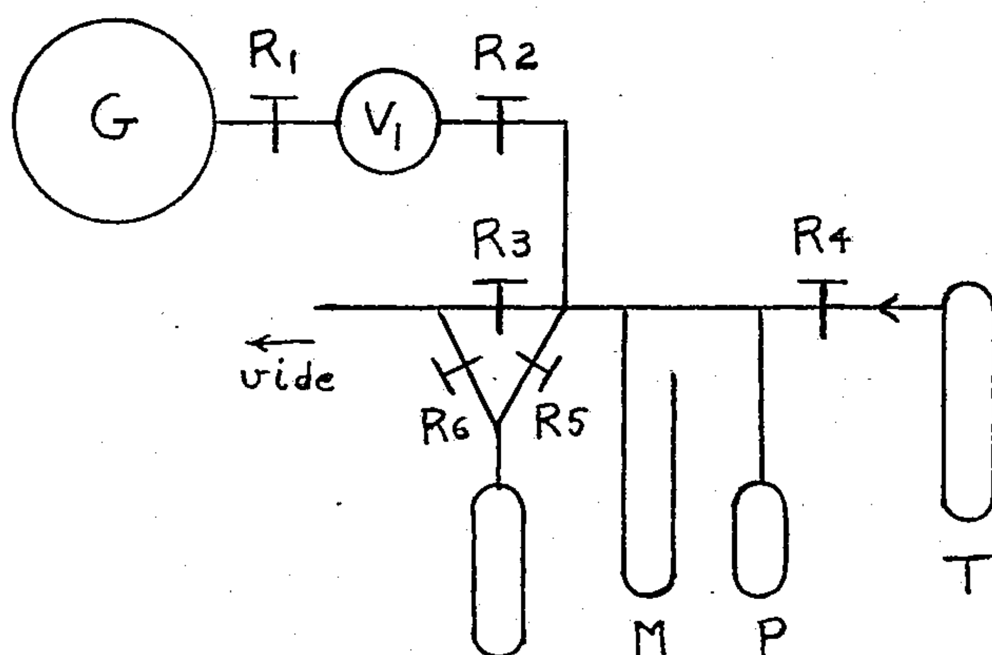


Fig. 1.

Le vide étant fait jusqu'en R_2, un poids connu de Cs compris entre 1 et 2 g (pesé à 0,5 mg) est introduit dans le tube T, grâce à un dispositif fréquemment utilisé dans notre laboratoire ([3]). Le métal est réparti par distillation de manière à couvrir la majeure partie de la surface intérieure de T. Cette surface étant maintenue soit à la température ambiante soit à 0°, une masse déterminée de CO_2, de l'ordre de 0,5 g, est amenée à son contact. Immédiatement la surface brillante du métal est ternie et tourne au bleu-noir. Lorsque la totalité du métal a réagi, il reste du gaz en excès. On le condense intégralement en P en refroidissant cette ampoule dans l'azote liquide. On ferme ensuite R_4 et laisse P revenir à la température ambiante. Le volume reste V_2, la nouvelle pression p_1 et la température t_0. On mesure bien ainsi l'excès d'anhydride carbonique puisque, ainsi que l'ont montré Clusius et Mollet, la réaction étudiée ne donne naissance à aucun produit gazeux.

Il est facile de déduire de ces données le rapport Cs/C entre le nombre d'atomes de césium et de carbone qui se trouvent dans le produit de la réaction, qu'il soit constitué par une seule ou par plusieurs espèces chimiques. Ce rapport est également celui du nombre d'atome-grammes de Cs au nombre de moles de CO_2. En désignant par m le poids du métal

mis en œuvre, on a :

(5) $$\frac{Cs}{C} = \frac{22\,420 \times 760}{133 \times 273} \, \frac{m(273 + t_0)}{V_2(p_0 - p_1)}.$$

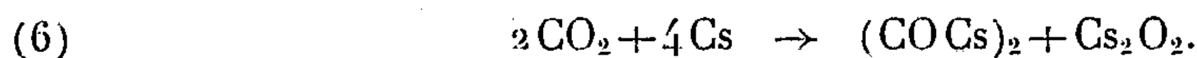
Une série de huit essais faits à froid, a donné :

$$\frac{Cs}{C} = 2{,}00 \pm 0{,}03$$

les valeurs extrêmes étant 1,93 et 2,05.

Autrement dit, la formule globale du composé bleu-noir est $CO_2\,Cs_2$.

Si l'on veut concilier ce résultat avec l'hypothèse de la formation de césium carbonyle $(CO\,Cs)_2$, il faut admettre que, pour 1 mol de ce composé, le produit contient 1 mol de peroxyde $Cs_2\,O_2$. On devrait donc écrire la réaction :


(6) $$2\,CO_2 + 4\,Cs \rightarrow (CO\,Cs)_2 + Cs_2O_2.$$

Le produit de la réaction serait donc un mélange dans lequel le rapport Cs/C est exactement égal à 2.

Hydrolyse du produit bleu-noir. — Si cette hypothèse était exacte, l'hydrolyse se ferait de la manière suivante :


(7) $$(CO\,Cs)_2 + Cs_2O_2 + 4\,H_2O \rightarrow CHO\,CHO + 4\,Cs\,OH + H_2O_2,$$

qui serait suivi de


(8) $$CHO\,CHO + Cs\,OH \rightarrow CH_2OH\,CO_2\,Cs,$$

soit, au total,


(9) $$(CO\,Cs)_2 + Cs_2O_2 + 4\,H_2O \rightarrow CH_2OH\,CO_2Cs + 3\,Cs\,OH + H_2O_2.$$

Par conséquent, les 3/4 du Cs devraient se retrouver sous la forme de Cs OH.

Le produit d'une expérience effectuée sur 1,632 g de Cs ($12{,}3.10^{-3}$ at.-g) et ayant donné le rapport Cs/C = 2,02 a été traité par l'eau et le volume de la solution ajusté à 100 ml. 10 ml de cette solution, titrés par $H_2\,SO_4$ N/10, ont donné les courbes de neutralisation de la figure 2, la courbe II montrant ΔpH en fonction de pH. Le premier point d'équivalence a lieu lorsque 6,1 ml d'acide ont été ajoutés, soit pour $6{,}1.10^{-4}$ équivalents. Par conséquent, une moitié du césium se trouvait en solution à l'état de Cs OH et l'autre moitié était salifiée, ce qui rend inacceptable l'hypothèse précédente qui implique les 3/4.

D'autre part, deux points d'équivalence figurent sur la courbe I, le second n'étant que très faiblement accusé. La courbe II montre nettement deux maxima situés l'un à pH 8,1, l'autre à pH 2,8-3,0. Ce second point correspond à un volume d'acide d'environ 12 ml, soit 12.10^{-4} équivalents. Comme il n'y a que deux points d'équivalence, il est permis de situer le point de demi-neutralisation à 9,1 ml, ce qui donnerait pour

l'acide résultant de la réaction entre Cs et CO_2 un pK de 3,75. Parmi les acides dont le pK est voisin de cette valeur on trouve :

	pK.
Acide glyoxylique	3,3
» formique	3,7
» glycolique	3,8
» oxalique	4,1

Il y a donc déjà, de ce fait, une présomption en faveur de la présence d'acide formique ou d'acide glycolique.

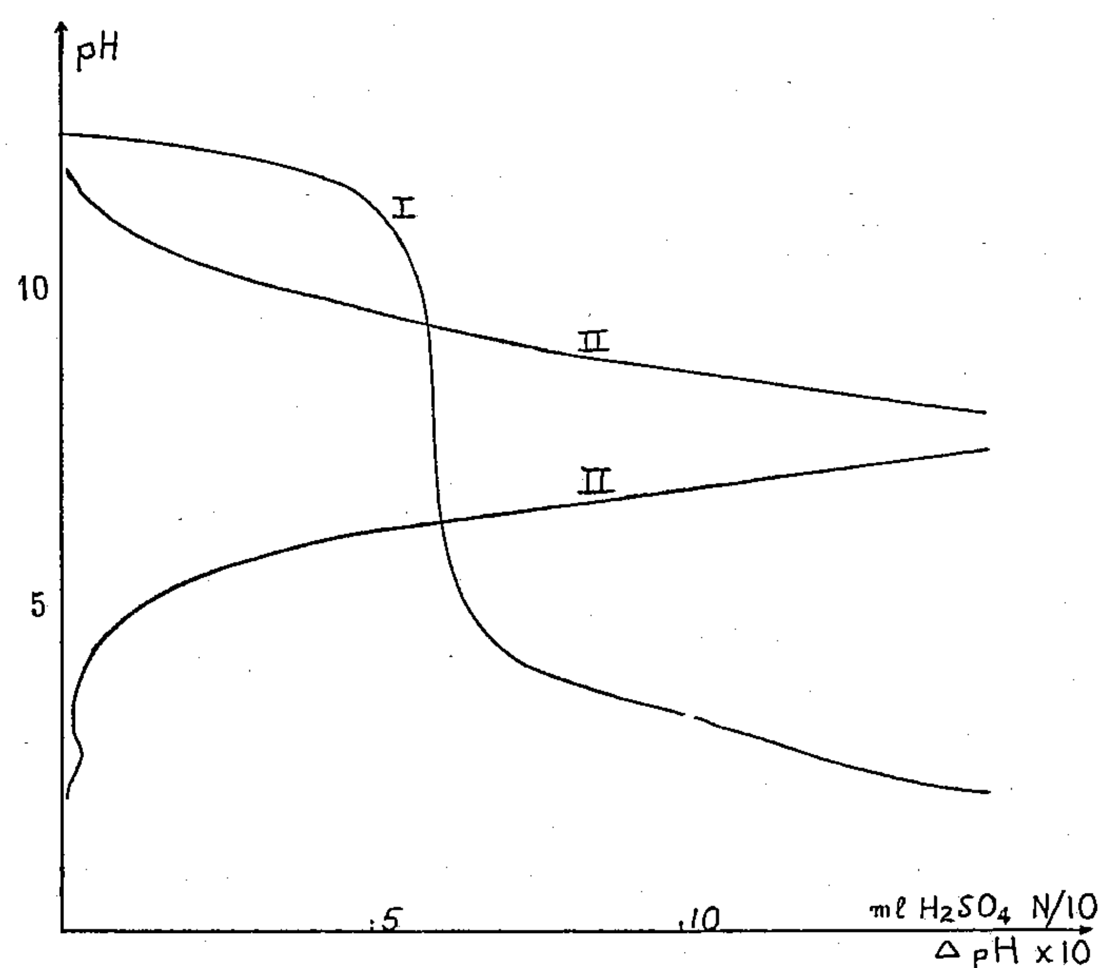


Fig. 2.

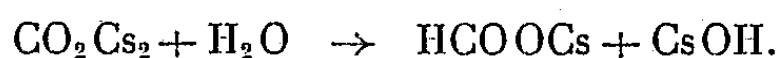
Le bichlorure de mercure est réduit, à chaud, en calomel, ce qui peut s'expliquer par la présence d'acide formique ou par celle d'acide oxalique. La liqueur ne renferme ni aldéhyde ni cétone, ce qui a été constaté avec les réactifs habituels du groupe CO : hydroxylamine, phénylhydrazine, semicarbazide.

Pour identifier avec plus de certitude l'acide formique, nous en avons préparé son ester de *p*-phénylphénacyl. Nous avons obtenu, par cristallisations répétées dans l'alcool, des paillettes nacrées fondant exactement à 74°, qui est bien le point de fusion du formiate de *p*-phénylphénacyl.

Enfin, le dosage par $KMnO_4$ N/10, effectué en milieu basique [4], montre que l'acide formique présent correspond à tout le CO_2 ayant réagi.

Conclusion. — Par conséquent, nous sommes en présence d'un produit dont la formule globale correspond exactement à CO_2Cs_2 et qui, décomposé

par l'eau, donne du formiate de césium et de l'hydroxyde de césium, sans dégagement d'hydrogène :



$$CO_2Cs_2 + H_2O \rightarrow HCOOCs + CsOH.$$

L'explication la plus rationnelle est qu'il s'agit là d'un seul composé défini et non d'un mélange. Quant à la structure même du composé, elle demande à être précisée.

Une hypothèse qui a l'avantage de la simplicité consiste à admettre qu'il s'agit d'un formiate de césium H COO Cs dans lequel H est remplacé par Cs. Ce serait le « césio-formiate de césium », Cs COO Cs.

(*) Séance du 21 avril 1958.

(1) RENGADE, *Ann. Chim. Phys.*, (8), 11, 1907, p. 348.

(2) K. CLUSIUS et H. MOLLET, *Helv. Chim. Acta*, II, 39, 1956, p. 363-375.

(3) J. DE POSTIS, *Bull. Soc. Chim.*, (II), 5, 1946, p. 196.

(4) A. I. VOGEL, *A textbook of Quantitative analysis*, 1re éd., Longmans, Green and Co, London, 1942, p. 361.

(*Laboratoire de Chimie minérale A*,
Faculté des Sciences, Paris.)

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Commélinacées. Développement de l'embryon chez le* Rhœo discolor *Hance*. Note (*) de M. RENÉ SOUÈGES.

Les lois qui président au développement de l'embryon chez le *Rhœo discolor* (de la tribu des Tradescantiées) sont essentiellement les mêmes que celles qui ont été observées chez le *Commelina communis*. Elles offrent cependant moins de variations; des différenciations plus nettes et plus précoces permettent de donner plus de précisions aux considérations d'embryogénie comparée qui en découlent.

On est d'accord pour distinguer, chez les Commélinacées, à la suite de S. Schönland (1888) (1) trois tribus, d'après le nombre des étamines fertiles et la nature du fruit : 1, les *Polliées*, à fruit indéhiscent sec ou charnu; 2, les *Commélinées* à capsule loculicide et à trois étamines fertiles; 3, les *Tradescantiées* à capsule loculicide et à six étamines fertiles.

Dernièrement, j'ai fait connaître les résultats de mes observations sur l'embryogénie d'une Commélinée, le *Commelina communis* L. (2); ces résultats étant particulièrement bien tranchés et venant en contradiction de certaines opinions tendant à se répandre, il m'a paru nécessaire de m'assurer s'ils ne se retrouvaient pas chez une espèce d'une autre tribu, les Tradescantiées par exemple. Cette tribu comprend 18 genres environ, parmi lesquels les *Tradescantia* et les *Rhœo*, très voisins l'un de l'autre et parfois confondus. On les distingue surtout par le nombre des graines contenues dans les loges des capsules : deux chez les *Tradescantia*, une

chez les *Rhœo*. Mes recherches ont porté sur le *Rhœo discolor* Hance, récolté dans les jardins de l' « Office de la Recherche scientifique et technique d'Outre-Mer », à Nogent-sur-Marne. Il est bon de rappeler que, sous le nom spécifique de *discolor*, deux *Tradescantia* ont été décrits : le *T. discolor* L'Hérit. qui est le *Rhœo discolor* Hance et le *T. discolor* Rafin qui s'identifie au *T. virginiaria* (et non *virginica*) L. Chez le *Rhœo discolor* Hance, l'ovule n'est pas rigoureusement orthotrope comme il le serait, en règle générale, chez les Énanthioblastées; il prend, le plus souvent, une direction inclinée intermédiaire à celle de l'ovule orthotrope et celle de l'ovule semi-anatrope du *Commelina communis* L.

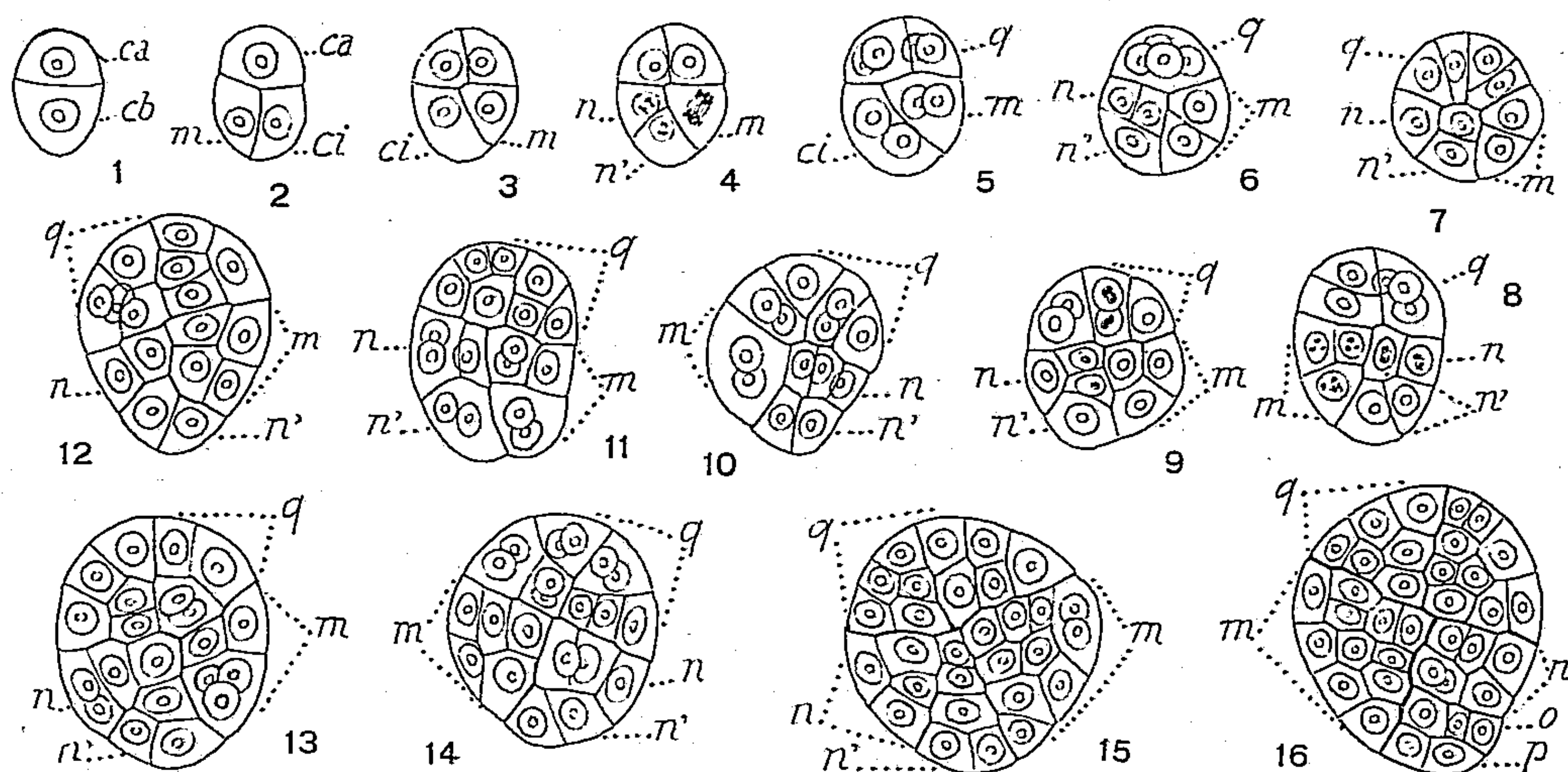


Fig. 1 à 16. — *Rhœo discolor* Hance. — Développement des stades proembryonnaires. *ca* et *cb*, cellules apicale et basale du proembryon bicellulaire; *m* et *ci*, cellules inférieures de la tétrade, filles de *cb*; *q*, quadrants; *n* et *n'*, cellules filles de *ci*; *o* et *p*, cellules filles de *n'*. — G. = 360.

Dans le développement de l'embryon on retrouve les lois fondamentales qui ont été observées chez cette dernière espèce.

Le proembryon bicellulaire (*fig*. 1) donne, à la deuxième génération, une tétrade en A_1 typique (*fig*. 2, 3), puis, à la troisième génération, par bipartitions régulières, un proembryon octocellulaire également typique, comportant, en haut quatre quadrants (*q*) séparés par des parois méridiennes et régulièrement disposés autour de l'axe, en bas, quatre éléments, issus de *cb*, groupés en tétraèdre, deux en *m* séparés par une cloison verticale, deux en *ci* isolés par une paroi transversale (*fig*. 4, 5). Les quadrants se divisent par parois anticlines, à direction soit verticale (*fig*. 7 à gauche, 9 et 10 à droite), soit horizontale (*fig*. 7 et 8 à droite, 10 à gauche, 14). A ces stades des premières segmentations dans les quadrants et tout particulièrement en 9, se trouvent reproduites des figures qui rappellent de manière frappante, la figure 20 (*pl*. XXIV) que W. Hofmeister [3] a dessinée au sujet du *Tradescantia virginiana*. Les cloisons suivantes sont périclines et conduisent à la séparation de cellules périphériques, qui bientôt vont s'individualiser comme éléments de dermatogène (*fig*. 17 et suiv.), et de cellules intérieures génératrices d'abord de deux (*fig*. 12 à 15),

puis de trois ou quatre assises au maximum que comprendra, sous l'épiderme, le jeune cotylédon au moment de sa différenciation aux dépens de l'étage *q*.

Les figures 6 à 11 permettent d'assister aux premières divisions dont se trouve le siège le secteur produit par *m*; plus tard la disposition cellulaire dans ce secteur devient plus confuse. Dans les figures 17 à 21, on peut voir comment apparaît la dépression latérale du corps marquant la séparation du cotylédon et du secteur *m*, comment, en outre, dans les parties profondes de ce dernier se constituent les premiers éléments du point végétatif de la tige, les éléments des assises extérieures entrant dans la construction de la gaine cotylédonaire.

Dans les figures 3 à 5, le blastomère *ci* de la tétrade a produit les deux cellules *n* et *n'* du proembryon octocellulaire; leurs premières divisions peuvent être aisément suivies (*fig.* 6 à 14) dans les deux secteurs qu'elles engendrent. Les deux nouveaux secteurs, *o* et *p*, se séparent plus tard (*fig.* 16, 19, 20) aux dépens de *n'*. On peut voir dans les figures 22 à 27 comment les différents secteurs *m*, *n*, *o*, *p*, tirant origine de *cb*, contribuent à la formation de l'extrémité radiculaire. Les histogènes internes semblent s'individualiser très tôt, alors que l'embryon est encore de taille fort réduite (*fig.* 23, 24).

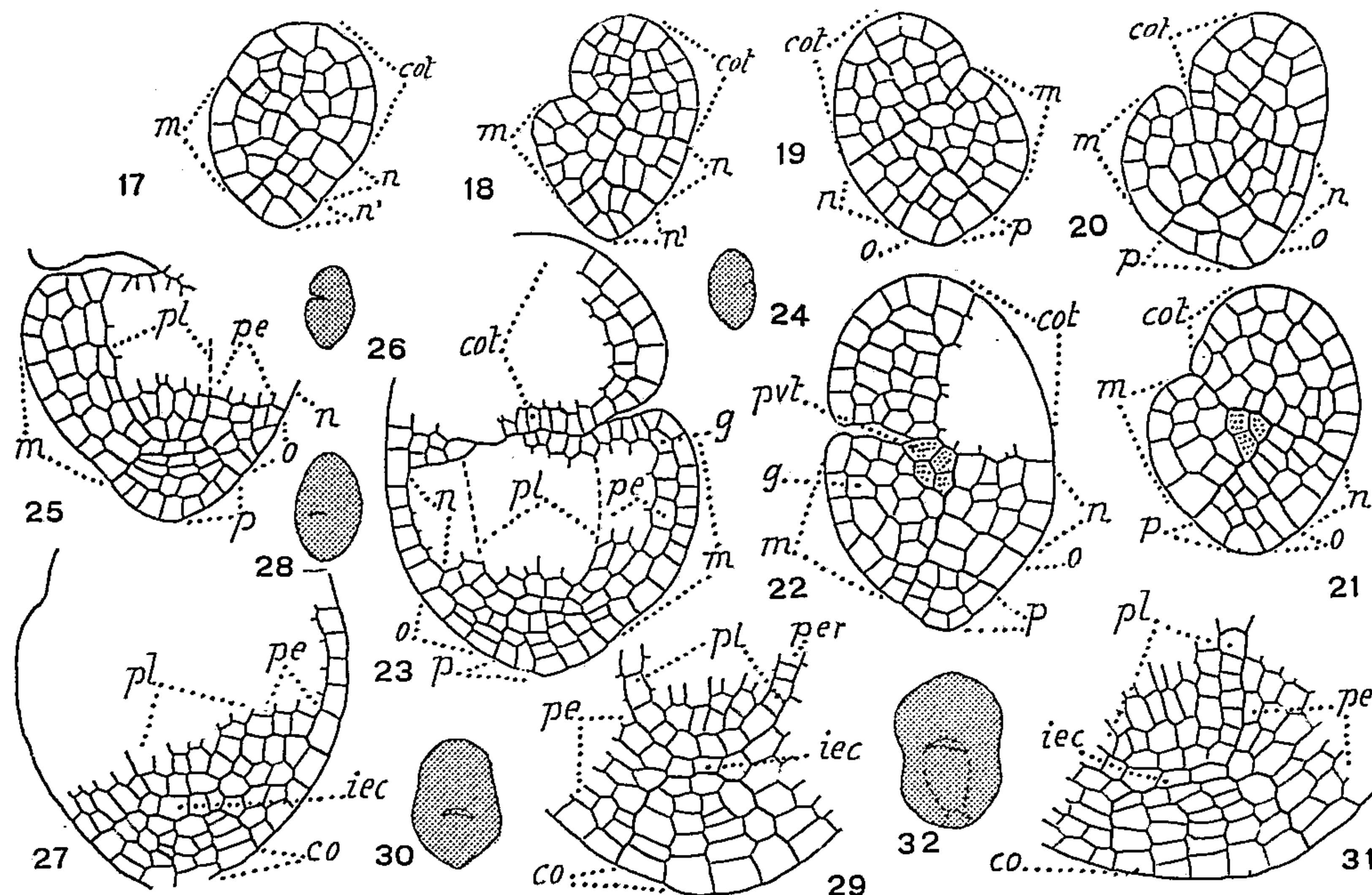


Fig. 17 à 32. — *Rhœo discolor* Hance. — Les derniers stades du développement de l'embryon. *m*, *n*, *n'*, *o* et *p*, secteurs du corps produits par les blastomères *m*, *n*, *n'*, *o* et *p*, du proembryon; *cot*, cotylédon; *pvt*, point végétatif de la tige; *g*, gaine cotylédonaire; *pl*, plérone; *pe*, périblème; *per*, péricycle; *iec*, initiales de l'écorce de la racine; *co*, coiffe. En 24, 26, 28, 30, 32, schémas des formes d'où sont tirés les détails des figures 23, 25, 27, 29, 31. — G. = 180; 36 pour les schémas.

Comme on peut aisément le reconnaître, l'embryon du *Rhœo discolor* se développe selon des lois identiques, dans leurs traits essentiels, à celles qui ont été observées chez le *Commelina communis*. Les différences qu'on peut relever, de valeur secondaire, sont les suivantes : 1° la première paroi s'est montrée toujours transversale et la tétrade en A_1, toujours bâtie

selon le type géométrique orthoradial; 2° les quadrants, généralement disposés dans un même plan horizontal, se sont normalement partagés par des cloisons anticlines à direction verticale, séparant un élément voisin de l'axe et un élément périphérique, rarement par des cloisons à direction horizontale faisant apparaître des octants superposés; 3° la différenciation des histogènes se montre plus précoce et l'organisation de l'extrémité radiculaire plus nette et plus rapide.

Comme le *Commelina communis*, le *Rhœo discolor* se rattache au type embryonomique du *Muscari comosum* L., puisque, dans les trois cas, *ca* donne uniquement le cotylédon, et *cb* toutes les autres parties de la plante. Mais si l'on cherche à dresser, en le décomposant, le tableau des destinées de *cb* chez les deux Commélinacées, on constate que, en raison de la disposition juxtaposée des deux cellules inférieures de la tétrade, à la séparation d'étages aux 2ᵉ, 3ᵉ et 4ᵉ générations se substitue la formation de secteurs, dont le rôle histogénique se dégage plus tardivement et moins nettement. En outre, il n'y a pas de suspenseur comme cela s'observe, d'ailleurs, chez l'*Allium ursinum* L. Le tableau suivant résume le rôle histogénique de ces secteurs :

cb {
- *m* qui engendre *pvt* + *phy* (une partie latérale)
- *ci* {
  - *n* qui engendre *phy* (une partie latérale supérieure) + *icc*
  - *n′* {
    - *o* qui engendre (une partie latérale inférieure) + *iec*
    - *p* qui engendre la coiffe

On voit, par là, l'importance que revêt, en embryogénie comparée, le type de tétrade, question sur laquelle j'ai déjà attiré l'attention, d'abord, en 1919 ([4]), au sujet du *Capsella Bursa-pastoris*, puis, en 1933, au sujet des caractères primitifs ou dérivés des différentes catégories de proembryons quadricellulaires ([5]). La tétrade des Commélinacées répond à tous les indices d'antériorité; elle reproduit celle des Filicinées ([6]). On remarquera encore que, par la tétrade, les Commélinacées se trouveraient très étroitement unies aux autres familles de l'alliance des Énanthioblastées : si elle est en A_2 chez le *Centrolepis tenuior* (Centrolépidacée), d'après Hieronymus ([7]), elle est incontestablement en A_1 chez l'*Eriocaulon septangulare* (Ériocaulonacée), d'après R. W. Smith ([8]), en A_1 également chez le *Xyris indica* (Xyridacée) d'après S. Weinzieher ([9]).

Ainsi, par la constitution de la tétrade, par ce qu'il en résulte quant à la disposition des régions du corps embryonnaire et à l'origine des parties fondamentales de la plante, les Énanthioblastées peuvent, avec raison, être considérées comme une alliance spéciale différente de celle des Liliales (ou Liliiflores). R. Wettstein ([10]) admet qu'elles feraient transition entre cette dernière alliance et les Glumiflores, selon le schéma suivant relatif

à l'ensemble des Monocotylédones :

I. Hélobiées–Spadiciflores–Pandanales

II. Liliiflores { Cypérales, Scitaminées, Gynandrées }

↑

Énanthioblastées–Glumiflores

Les caractères primitifs de leurs formes tétra et octocellulaire comparables à celles des Filicinées, devraient les faire placer en tête et non à la fin du tableau, les Liliiflores conservant dans tous les cas une position centrale.

Quant à la question soulevée par Barbara Haccius et Eva Baude, relativement à l'origine du cotylédon et du *pvt*, les conclusions que j'ai formulées au sujet des *Commelina communis* se trouvent pleinement confirmées par ces nouvelles observations.

(*) Séance du 21 avril 1958.

(1) S. Schönland, *in* Engler et Prantl, *Pflanzenfamil.*, Leipzig, 1888, p. 60.

(2) R. Souèges, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2082.

(3) W. Hofmeister, *Abh. Kön. Sachs Gess. Wiss.*, 7, 1861.

(4) R. Souèges, *Ann. Sc. nat. Bot.*, 10e série, 1, p. 1-28.

(5) R. Souèges, *Embryogénie et Classification*, fasc. 2, Paris, 1939, p. 38.

(6) Les quatre éléments constitutifs de la tétrade des Fougères, assimilés aux quatre quartiers d'une pomme, sont désignés sous le nom de quadrants et les auteurs qui, jusqu'ici, se sont occupés de l'embryologie des Commélinacées, ont appliqué ce même terme aux quatre éléments de la tétrade dans cette famille. Il est nécessaire de rappeler que, dès 1870-1876, à la suite des observations de J. Hanstein, L. Kny et M. Wertermaier, on a pris pour règle, aujourd'hui, dans les études d'embryogénie comparée des Angiospermes, de donner le nom de quadrants aux quatre éléments produits, à la troisième génération, par la cellule embryonnaire proprement dite, quelle que soit la forme, sphérique ou non, de cette cellule ou son origine aux dépens de la cellule apicale ou de l'une quelconque de ses descendantes.

(7) G. Hieronymus, *Abh. nat. Ges.*, Halle, 12, 1873, p. 115-222.

(8) R. W. Smith, *Bot. Gazet.*, 49, 1910, p. 281-289.

(9) S. Weinzieher, *Flora*, 106, 1913, p. 393-432.

(10) R. Wettstein, *Handbuch der systematischen Bot.*, Leipzig und Wien, 1935.

M. le **Secrétaire perpétuel** dépose sur le Bureau le Tome III (1949-1956) des *Notices et Discours* et signale qu'il est en distribution au Secrétariat.

M. **Paul Pascal** fait hommage à l'Académie de deux tomes récemment parus de son nouveau *Traité de Chimie Minérale :* le tome XIX où MM. Raymond Charonnat, Georges Ciepka, Marcel Delépine, Clément Duval et Pierre Poulenc décrivent les éléments de la famille du platine et le tome XII où MM. Georges

Boussières, Marc Foëx, Moïse Haïssinsky, André Morette et Raymond Rohmer, traitent du vanadium, du niobium, du tantale et du protactinium. (L'ensemble comporte environ 1 800 pages et 13 000 références.)

M. **Waclaw Sierpinski** adresse en hommage à l'Académie, son Ouvrage intitulé : *Cardinal and ordinal numbers.*

Les Ouvrages suivants sont présentés :

par M. **Maurice Caullery** : *Bibliographia Araneorum. Analyse méthodique de toute la littérature aranéologique jusqu'en* 1939, Tome II, 4e partie : N-S, par Pierre Bonnet.

par M. **Raoul Combes** : 1° *Contribution à l'étude de la reproduction chez le Ginkgo biloba;* 2° *Contribution à l'étude de la reproduction chez Cephalotaxus drupacea,* par Michel Favre-Duchartre (Extraits de la Revue de Cytologie et de Biologie végétales, Tome XVII, fascicules 1 et 2, Tome XVIII, fascicule 4).

PLIS CACHETÉS.

A la demande des auteurs les plis cachetés acceptés en les séances des 20 mai 1957 et 6 janvier 1958 et enregistrés sous les nos 13.672 et 13.761, sont ouverts par M. le Président. Les documents qui en sont retirés seront soumis à l'examen de la Section de Médecine et Chirurgie.

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée du **XIIe Congrès-Exposition de l'appareillage chimique**, qui se tiendra à Francfort-sur-le-Mein du 31 mai au 8 juin 1958.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance.

1° Université de Paris. *Les Conférences du Palais de la Découverte,* Série A, n° 235, Série D, nos 55 et 56;

2° *Theoretical physics. Thermodynamics, Electromagnetism, Waves, and Particles,* par F. Woodbridge Constant;

3° *Physikertagung München. Hauptvorträge der Jahrestagung* 1956 *des verbandes deutscher physikalischer Gesellschaften,* herausgegeben von H. Auer et E. Brüche.

ALGÈBRE. — *Sur les homomorphismes d'un demi-groupe sur un groupe.*
Note de M. **Marcel Paul Schützenberger**, présentée par M. Georges Darmois.

En vue de leur utilisation dans un problème de mathématiques appliquées on déduit des théories générales développées dans (1), (2), (3) deux caractérisations de ces homomorphismes.

Notations. — S, $R = RS$, $L = SL$ désigneront toujours un demi-groupe (2) avec l'élément neutre e et deux de ses idéaux. $\tilde{\xi}$ étant une équivalence sur S, ${}_R\xi_L$ désignera l'homomorphisme naturel associé à la congruence $a\,{}_R\tilde{\xi}_L\,b \rightleftharpoons \forall^{r,l}_{R,L}\, ral\tilde{\xi}rbl$; si $\tilde{\xi}$ n'a que deux classes X et $S - X$ [*cf.* (1)] et que $R = L = S$, on écrira φ_X au lieu de ${}_S\xi_S$; si $T \subset S$, $[\tilde{\xi}]^T$ désignera la restriction de $\tilde{\xi}$ à $T \times T$; on utilisera les remarques suivantes : 1° [*cf.* (1), section IV], soit $\psi : S \to S'$, un épimorphisme, $\tilde{\xi}'$ une équivalence sur S', $R' = \psi R$, $L' = \psi L$; le demi-groupe quotient ${}_{R'}\xi'_{L'}S'$ est isomorphe à ${}_R\xi_L S$ où $\tilde{\xi}$ est définie par $a\tilde{\xi}b \rightleftharpoons \psi a\tilde{\xi}'\psi b$; en particulier si S' est un groupe avec zéro ${}_R\xi_L S = {}_S\xi_S S = {}_{R'}\xi'_{L'}S'$ dès que $\psi LR \neq 0$. 2° En tant que partie de $S \times S$, ${}_R\tilde{\xi}_L$ contient l'union de toutes les congruences $\tilde{\varphi}$ telles que $[\tilde{\varphi}]^{RL} \subset [\tilde{\xi}]^{RL}$ et lui est donc égale quand $[{}_R\tilde{\xi}_L]^{RL} \subset [\tilde{\xi}]^{RL}$; cette condition est vérifiée quelle que soit $\tilde{\xi}$ quand R et L sont des unions d'idéaux principaux idempotents, donc quand $R = L = S$ (8); elle entraîne que l'image de $\tilde{\xi}$ par ${}_R\xi_L$ soit une équivalence $\tilde{\xi}' = {}_R\xi_L\tilde{\xi}$ sur $S' = {}_R\xi_L S$ et que ${}_{R'}\xi'_{L'}$ soit l'application identique de S' sur lui-même.

I. *Soit* $\emptyset \neq Y \subset S$; *il existe un homomorphisme* γ *de* S *sur un groupe avec* $\overset{-1}{\gamma}\gamma Y = Y$, *si et seulement si, pour tout* $s \in S$, $Ss \cup sS$ *contient un* n *tel que* $ab \in Y \rightleftharpoons anb \in Y$.

Démonstration. — Considérons plus généralement une équivalence $\tilde{\xi}$ et soit $N = \mathfrak{N}(\tilde{\xi}) = \{n \in S : ab\,\tilde{\xi}\,anb\}$ [*cf.* (1), section V]; N satisfait ($\star$) : si $n \in N$, $xy \in N \rightleftharpoons xny \in N$, ce qui entraîne que $\varphi_N N$ soit un élément unique e' de $S' = \varphi_N S$; e' est un élément neutre puisque $e \in N$; comme $\varphi_N s = 0 \rightleftharpoons SsS \cap N = \emptyset$, il y a pour tout $s' \in S' - 0$ au moins une paire r', l' avec $r's'l' = e'$; S' n'a donc pas d'idéaux bilatères propres sauf 0. Considérons sa représentation par des translations à droite; si $r'l' = e'$, r' correspond à une injection et l' à une surjection; réciproquement si l' correspond à une surjection, il existe r' avec $r'l' = e'$; donc la $\overline{\mathcal{H}}$, $\overline{\mathcal{R}}$ et $\overline{\mathcal{L}}$-classe de e' correspondent respectivement au groupe G' des bijections, au demi-groupe simplifiable à droite des injections qui appartiennent à la $\overline{\mathcal{D}}$-classe de e', au demi-groupe simplifiable à gauche des surjections. On en conclut que S', qui n'est pas nécessairement un groupe (6), se réduit à $G' \cup 0$ quand il admet un idéal à droite minimal en dehors de 0 ($\rightleftharpoons$ un s' tel que $s's'' \neq 0 \Rightarrow s' \in s's''S'$) ou quand $s' \neq 0 \Rightarrow e' \in S's' \cup s'S'$.

Soit $T = S - \overset{-1}{\varphi_N} o ; \tilde{\eta}$ l'équivalence telle que $[\tilde{\eta}]_T = [\tilde{\xi}]^T$ admettant la classe $S - T$; $M = \mathfrak{N}(\tilde{\eta})$; $\tilde{\xi}' = {}_S\xi_S\tilde{\xi}$; on a : $\mathfrak{N}(\tilde{\xi}') = {}_S\xi_S N$ et, si $\varphi_N S$ est un groupe avec zéro, ce que nous supposons désormais, $[\tilde{\varphi}]^T \subset [\tilde{\xi}]^T$; $N \subset M$; $SsS \cap M \neq \emptyset \Leftrightarrow s \in T$; ${}_S\tilde{\xi}_S \subset \tilde{\varphi}_N \subset {}_S\tilde{\eta}_L = \tilde{\varphi}_M$. D'où le résultat énoncé puisque alors $S' = G'$ et $\tilde{\eta} = \tilde{\xi}$.

Remarque. — Moyennant des hypothèses d'une nature différente, (★) peut être affaiblie; soit $A \subset S$ intersectant tous les idéaux bilatères et tel que $\varphi_A S$ admette des bi-idéaux minimaux. $\varphi_A S$ est un groupe si et seulement si :

$A^2 \subset A$ et $a \in A$ & $xay \in A \Rightarrow xy \in A$; ou bien (²) :

$A(S - A)A \subset S - A$ et $a \in A$ & $xy \in A \Rightarrow xay \in A$ (³), (⁴). Ces trois propriétés s'établissent directement au moyen de la représentation de Miller et Clifford (⁵) en observant que tout homomorphisme ψ de $B = SBS$ *dans* un groupe avec zéro G' peut être étendu de façon unique à un homomorphisme (se réduisant à ψ sur B) de tout S *dans* G'.

II. *Soit* $\emptyset \neq H \subset S$; *il existe un homomorphisme* γ *de* S *sur un groupe avec* $\overset{-1}{\gamma}\gamma H = H$ et $\gamma H = h$, *un élément unique, si et seulement si :* (1) H *intersecte tous les idéaux bilatères* de S; (1′) $HSHS \cap H \neq \emptyset$;

$$(\star\star) \qquad xHy \cap H \neq \emptyset \ \Rightarrow\ xHy \subset H \ \&\ x(SHS - H)y \subset S - H \quad (^9).$$

Démonstration. — Supposons seulement (1′) et (★★). $\varphi_H H$ étant réduit à un élément unique, on fera pour simplifier l'hypothèse que $\varphi_H S = S$; $H = h$; $\{s = o \Leftrightarrow h \notin SsS\}$. Soient a et b avec $hahb = h$; on a $hahbahb = h$, donc, d'après (★★), $hbah = h$; on pose $h' = bahba$ (⁵). Supposons qu'il existe x, y et k avec $xh = k$ et $ky = h$; on a $xhy = h$, donc $xhyh'xhy = h$, donc d'après (★★) $hyh'xh = h$; par conséquent $h = (hyh')k$ et $k = h(h'k)$; $D = SHS - o$ est donc une $\overline{\mathcal{D}}$ classe régulière élémentaire (⁵). Soit $f = f^2$; ou bien $fh = o$, ou bien $f^2h = fh$ et d'après (★★) $fh = h$ (¹⁰); en particulier, si f appartient à la $\overline{\mathcal{L}}$-classe de hh', on a $fhh' = f \neq o$, donc $fh = h$ et $f = hh'$. Observons maintenant que S est isomorphe à sa représentation à droite sur D et que, par conséquent hx et hy sont égaux si et seulement si $hxz = h \Leftrightarrow hyz = h$ pour tout $z \in Sh$; en particulier, si $hx = (hx)^2 \neq o$, on a $hx = hh'$, car, hx et hh' étant les seuls idempotents de leurs $\overline{\mathcal{L}}$-classes, $hxz = h$, $z \in Sh$, n'est possible que si $z = h$; donc, finalement, h a un inverse unique h'.

Supposons maintenant au lieu de (1) que

$$SsS \cap H \neq \emptyset \Rightarrow H \cap (SHsS \cap SsHS) \neq \emptyset.$$

D se réduit au (x) $\overline{\mathcal{H}}$-classe (s) contenant h, h', hh' et $h'h$ et, en utilisant le fait que S est isomorphe à sa représentation à droite sur D, on vérifie que S est égal à D ou à $D \cup o$. Dans les conditions de l'énoncé, $S = D$ et D n'a qu'une seule $\overline{\mathcal{H}}$-classe puisque $h^2 \neq o$.

Remarques. — 1° Si $RHL \cap H \neq \emptyset$, la condition « pour tout $(r, l) \in (R, L)$, si $rHl \cap H \neq \emptyset$ alors $rHl \subset H$ et $r(SHS - H)l \subset S - H$ » entraîne ($\star\star$). Ceci rapproche la propriété énoncée du théorème 18 de ([1]) et de la condition de F. W. Levi [([4]) et *cf.* ([7])] caractérisant les noyaux d'homomorphismes sur un groupe $[(xy \in N \Rightarrow xay \in N \Leftrightarrow a \in N)]$.

2° Les démonstrations données peuvent aussi être basées sur l'observation suivante : soient $A_i (i \in I_R)$ les classes intersectant R pour l'équivalence : $x \xi_L y \Leftrightarrow \forall_L^l xl \tilde{\xi} yl$; $\mathbf{A}(s)$, la $I_R \times I_R$ matrice avec $a_i^{i'}(s) = 1$ ou 0 selon que $A_i s \subset A_{i'}$ ou non; $\mathbf{B}(s)$ définie de façon symétrique pour ${}_R\tilde{\xi}(\forall_R^r : rx \tilde{\xi} ry)$; pour chaque classe X de $\tilde{\xi}$, $\mathbf{X}(s)$ la $I_R \times I_L$ matrice avec $\mathbf{x}_i^{i'}(s) = 1$ ou 0 selon que $A_i s B_{i'} \subset X$ ou non. On a identiquement $\mathbf{A}(s)\mathbf{X}(s') = \mathbf{X}(s)\mathbf{B}(s') = \mathbf{X}(ss')$ et les demi-groupes $\{\mathbf{A}(s)\}$ et $\{\mathbf{B}(s)\}$ sont isomorphes à ${}_R\xi_L S$. Ceci permet facilement d'établir la propriété suivante : une condition nécessaire et suffisante pour que $\varphi_H S$ soit un groupe avec zéro avec $\varphi_H H =$ un élément unique différent de zéro est que : 1° $RHL \cap H \neq \emptyset$, 2° $rHl \cap H \neq 0 \Rightarrow rHl \subset H$; 3° $rl \in H \,\&\, r'l \in H \,\&\, rl' \in H \Rightarrow r'l' \in H$ [H est « fort » au sens de P. Dubreil ([2]) relativement à R, L]; 4° si $ral \in H \Rightarrow rbl \in H$ alors $ral \in H \Leftrightarrow rbl \in H$ (ceci exprime quand S est un groupe, que si H est un segment d'un préordre régulier, il est nécessairement une classe de la congruence associée); 5° $SsS \cap H \neq \emptyset \Rightarrow (SsH \cup HsS) \cap H \neq \emptyset$ (où, de façon équivalente ici, $SsS \cap H \neq \emptyset \Rightarrow HSsSH \cap H \neq \emptyset$).

([1]) R. Croisot, *J. Math. Pures Appl.*, 36, 1997, p. 373-417.
([2]) P. Dubreil, *Mem. Acad. Inst. France*, 63, 1941, p. 1-52.
([3]) P. Dubreil, *Univ. Roma Rendic. Mat.*, 10, 1951, p. 183-200.
([4]) F. W. Levi, *Bull. Calcutta Math. Soc.*, 36, 1944, p. 141-146.
([5]) D. D. Miller et A. H. Clifford, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 82, 1956, p. 270-280.
([6]) G. B. Preston, *Bull. Amer. Mat. Soc.*, 5, 1958, Abst. 540 20.
([7]) R. R. Stoll, *Amer. J. Mat.*, 73, 1951, p. 475-481
([8]) M. Teissier, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1987.
([9]) ($\star\star$) est nécessaire [*cf.* ([1]), section V] car chacune des deux implications qu'elle comporte entraîne, quand S est un groupe, que H soit une classe d'un sous-groupe normal.
([10]) Plus généralement $hx \neq 0 \,\&\, ux = x \Rightarrow hu = h$; et si $u \in Sh$; alors $u^2 = u$.

TOPOLOGIE. — *Groupes d'homotopie et dualité. Groupes absolus.* Note (*) de MM. **Beno Eckmann** et **Peter J. Hilton**, transmise par M. Arnaud Denjoy.

Dans cette Note et d'autres qui la suivront on définit, pour des espaces A, B arbitraires et tout entier $n > 0$ des « groupes d'homotopie » $\Pi_n(A, B)$. Suivant que A ou B est maintenu fixe, on peut établir deux suites exactes « duales » reliant ces groupes et des groupes relatifs appropriés. Ces suites permettent de baser des concepts fondamentaux de la topologie algébrique sur la notion

classique d'homotopie et suggèrent des généralisations naturelles. La catégorie $\mathcal{E}$ considérée est celle des espaces topologiques avec point de base et des applications (continues) $f: A \to B$ respectant ces points-base. Pour $A, B \in \mathcal{E}$, $\Pi(A, B)$ désigne l'ensemble des classes d'homotopie des applications de A dans B ; toute homotopie $f \sim g$ est entendue relativement aux points-base. Les points-base sont notés o, et de même les applications triviales ($f(A) = o$) de A dans B.

1. *Structures de groupe naturelles dans* $\Pi(A, B)$. — On appelle H-*structure* dans l'espace B une application $M: B \times B \to B$ (dite multiplication) vérifiant les axiomes de groupe à l'homotopie près (I désigne l'application identique de B sur lui-même, Δ l'application diagonale $B \to B \times B$) :

(1) $M \circ (M \times I) \sim M \circ (I \times M): B \times B \times B \to B$;

(2) $M \circ (I \times o)\Delta \sim I: B \to B$;

(3) Il existe $\mu: B \to B$ telle que $M \circ (I \times \mu) \circ \Delta \sim o: B \to B$. (2) Signifie que $o \in B$ est l'élément neutre à droite (homotopique), (3) qu'il existe un inverse homotopique à droite. Il s'ensuit que o est aussi neutre à gauche, que μ est aussi l'inverse à gauche, et que la classe d'homotopie de μ est déterminée par celle de M.

Si une H-structure est donnée dans B, on définit une structure de groupe dans $\Pi(A, B)$ pour tout A par $f.g = M \circ (f \times g) \circ \Delta$, $f, g \in \Pi(A, B)$; c'est la « multiplication des valeurs de f et g dans B ». Cette structure de groupe est *naturelle* par rapport à A ; par là nous entendons que pour tout $\varphi: A \to A'$ l'application induite $\varphi^*: \Pi(A', B) \to \Pi(A, B)$ est un homomorphisme.

PROPOSITION 1. — *Pour* B *donné, les seules structures de groupe naturelles par rapport à* A *dans* $\Pi(A, B)$ *sont celles induites par une* H-*structure de* B.

En effet, si p_1 et p_2 sont les projections canoniques $B \times B \to B$, $p_1 . p_2$ au sens du groupe $\Pi(B \times B, B)$ fournit une multiplication M dans B.

Dualement, appelons H'-*structure* une application $M': A \to A \vee A$ satisfaisant aux axiomes (Δ' désigne l'application $A \vee A \to A$ identifiant les points correspondants) :

(1) $(M' \vee I) \circ M' \sim (I \vee M') \circ M': A \to A \vee A \vee A$;

(2) $\Delta' \circ (I \vee o) \circ M' \sim I: A \to A$;

(3) Il existe $\mu': A \to A$ tel que $\Delta' \circ (I \vee \mu') \circ M' \sim o: A \to A$.

Si A est muni d'une H'-structure, $f + g = \Delta' \circ (f \vee g) \circ M'$ établit une structure de groupe naturelle par rapport à B dans $\Pi(A, B)$.

PROPOSITION 1'. — *Pour* A *donné, les seules structures de groupe naturelles par rapport à* B *dans* $\Pi(A, B)$ *sont celles induites par une* H'-*structure dans* A.

PROPOSITION 2. — *Si* A *admet une* H'-*structure et* B *une* H-*structure, alors les deux structures de groupe induites dans* $\Pi(A, B)$ *coïncident, et sont abéliennes.*

2. *Les groupes* $\Pi_n(A, B)$. — Soit ΩX l'espace des *lacets* dans l'espace X basés en o, et ΣX la *suspension* de X (le double cône sur X, avec le double cône sur o identifié en un seul point). ΩX est muni d'une H-structure canonique,

ΣX d'une H'-structure. Pour deux espaces A et B, on a un isomorphisme naturel $\Pi(\Sigma A, B) \cong \Pi(A, \Omega B)$; nous identifions les deux groupes et posons pour tout entier $n > 0$:

$$\Pi_n(A, B) = \Pi(\Sigma^n A, B) = \Pi(\Sigma^{n-k} A, \Omega^k B) \qquad (0 \leqq k \leqq n).$$

Ce sont des foncteurs contravariants en A, covariants en B, de la catégorie $\mathcal{E}$ à celle des groupes et homomorphismes.

PROPOSITION 3. — $\Pi_n(A, B)$ *est abélien pour* $n \geqq 2$.

Cas particuliers : (*a*) Pour la sphère S_m, $m \geqq 0$, on a $\Sigma^n S_m = S_{m+n}$; d'où $\Pi_n(S_{m-n} B) = \Pi(S_m, B) = \pi_m(B)$, groupe d'homotopie de Hurewicz. C'est la seule façon naturelle de donner à $\Pi(S_m, B)$ une structure de groupe pour tout B. Notons que $\pi_n(\Omega^k B) = \pi_{n+k}(B)$.

(*b*) Soit $K(G, m)$ un espace d'Eilenberg-MacLane pour un groupe abélien G et un entier $m \geqq 0$ [$\pi_n(K(G, m)) = 0$ pour $n \neq m$, $= G$ pour $n = m$], et considérons $\Pi(A, K(G, m)$. Si $K(G, m)$ est un polyèdre, son type d'homotopie est déterminé par G et m, sinon seulement son type singulier; même dans ce dernier cas, $\Pi(A, K(G, m))$ est déterminé par A, G et m, si l'on se borne à des polyèdres A. Comme $\pi_n(\Omega K(G, m+1)) = \pi_{n+1}(K(G, m+1))$, $\Omega K(G, m+1)$ est un $K(G, m)$, et en vertu de sa H-structure, on établit une structure de groupe naturelle (unique) dans $\Pi(A, K(G, m)) = \Pi(A, \Omega^k K(G, m+k))$; désignons ce groupe abélien par $H^m(A; G)$. Si A n'est pas un polyèdre, sous-entendons que dans cette définition A doit être remplacé par son polyèdre singulier. Il s'ensuit immédiatement :

PROPOSITION 4. — $H^{m+1}(\Sigma A; G) \cong H^m(A; G)$.

Pour un groupe topologique G, on peut donner une topologie à $H^m(A; G)$, compacte si G est compact. Nous posons, pour G discret, et Car désignant le passage d'un groupe abélien à son groupe de caractères (Pontrjagin), $H_m(A; G) = \mathrm{Car}\, H^m(A; \mathrm{Car}\, G)$. On vérifie directement que H^m et H_m coïncident avec les *groupes de cohomologie et d'homologie singuliers* au sens habituel [1]. On peut modifier les définitions de façon à obtenir d'autres théories d'homologie.

(*c*) Soit [2] $K'(G, m)$, $m \geqq 1$, un polyèdre tel que $H_n(K'(G, m)) = 0$ pour $n \neq m$, $= G$ pour $m = n$, et $\pi_1 = H_1$. Son type d'homotopie est déterminé par le groupe abélien G et par l'entier m, poup $m \geqq 2$, et $\Sigma K'(G, m-1)$ est un $K'(G, m)$. En vertu de cette H'-structure, $\Pi(K'(G, m), B)$ possède, pour tout espace B, une structure de groupe naturelle pour $m \geqq 2$, abélienne pour Nous $m \geqq 3$. définissons le $m^{\text{ième}}$ *groupe d'homotopie de* B *à coefficients dans* G par

$$\pi_m(G; B) = \Pi(K'(G, m), B).$$

On a $\pi_m(Z; B) = \pi_m(B)$, et

PROPOSITION 4. — $\pi_{m-1}(G; \Omega B) = \pi_m(G; B)$.

(*) Séance du 9 avril 1958.

(1) Pour $m=0$ on a les groupes réduits. Il y a lieu de souligner que $\Pi(A, K(G, m))$, $m>0$, ne change pas si la condition de respecter les points-base dans les applications et homotopies est supprimée; on pourrait donc remplacer A par A^+ obtenu en ajoutant à A un point o qui constitue une nouvelle composante et qu'on choisit comme point-base, et poser $H^m(A; G)=\Pi(A^+, K(G, m))$; alors H^0 est le groupe non réduit.

(2) *cf.* J. C. Moore, *Ann. Math.*, 59, 1954, p. 549.

MÉCANIQUE NON LINÉAIRE. — *Synchronisation des systèmes mécaniques. Existence de deux types de solutions périodiques. Sur un cas de confluence.* Note (*) de M. **Robert Faure**, présentée par M. Louis de Broglie.

On indique dans cette Note un cas de confluence de deux types de solutions périodiques intervenant dans la synchronisation des systèmes mécaniques. On rencontre ce cas dans la méthode d'approximation de Van der Pol.

Nous avons établi dans une Note antérieure (1) l'existence de deux types de solutions périodiques permettant la synchronisation des systèmes mécaniques.

Ainsi l'équation différentielle

$$x''+x=\lambda[(1-x^2)x'+a\cos 3t]$$

possède deux types distincts de solutions périodiques. L'une du type (A) de période $2\pi/3$ tendant vers zéro avec λ, l'autre du type (B) de période 2π dont l'amplitude dans le plan des phases tend vers 2 lorsque λ tend vers zéro.

Soit maintenant l'équation (E)

$$x''+\omega_0^2 x=\lambda f(x, x', t) \qquad (\lambda, \text{ paramètre})$$

f est périodique en t de période T, $f(x, x', t+T)=f(x, x', t)$.

On suppose que si D(R) est le domaine circulaire dans le plan des phases $|\overrightarrow{OM}|=\sqrt{x^2+y^2}\leqq R$, on a si $M(x, y)\in D$, $M'(x', y')\in D$,

$$\text{(I)} \qquad |f(x, y, t)-f(x', y', t)|<K(|x-x'|+|y-y'|),$$

K constante positive, on a donc pour $M\in(D)$,

$$\text{(II)} \qquad |f(x, y, t)|<m+KR\sqrt{2}=L,$$

m maximum de $|f(0, 0, t)|$, $0<m<\infty$.

On définit une récurrence x_{n-1}, x_n par

$$\text{(III)} \qquad x''_n+\omega_0^2 x_n=\lambda f(x_{n-1}, x'_{n-1}, t),$$

avec

$$x_n(T)=x_n(0), \quad x'_n(T)=x'_n(0), \quad x_{n-1}(T)=x_{n-1}(0), \quad x'_{n-1}(T)=x'_{n-1}(0)$$

et

$$x_0(t)\equiv x'_0(t)\equiv 0,$$

on a

(IV) $$x_n = \frac{\lambda}{\omega_0}\int_0^t \varphi_{n-1}(u)\sin\omega_0(t-u)\,du + C_{1n}\sin\omega_0 t + C_{2n}\cos\omega_0 t,$$

$$\varphi_{n-1}(t) = f(x_{n-1}(t),\, x'_{n-1}(t),\, t);$$

(V) $$\begin{cases} C_{1,n} = \dfrac{1}{2\omega_0}\left(\dfrac{\lambda\sin\omega_0 T}{1-\cos\omega_0 T}\displaystyle\int_0^T \varphi_{n-1}(u)\sin\omega_0 u\,du - \lambda\int_0^T \varphi_{n-1}(u)\cos\omega_0 u\,du\right), \\ C_{2,n} = \dfrac{1}{2\omega_0}\left(\lambda\displaystyle\int_0^T \varphi_{n-1}(u)\sin\omega_0 u\,du + \dfrac{\lambda\sin\omega_0 T}{1-\cos\omega_0 T}\int_0^T \varphi_{n-1}(u)\cos\omega_0 u\,du\right), \end{cases}$$

on suppose tout d'abord $\omega_0 \neq n\omega$, ω_0 constant,

$$M(x_n,\, x'_n) \in (D) \qquad \text{si} \quad M(x_{n-1},\, x'_{n-1}) \in D$$

pourvu que

(VI) $$\frac{|\lambda|LT}{\omega_0}\left(2 + \frac{|\sin\omega_0 T|}{1-\cos\omega_0 T}\right)\sqrt{1+\omega_0^2} < R.$$

La récurrence convergera certainement si

(VII) $$|\lambda|K\left(2 + \frac{|\sin\omega_0 T|}{1-\cos\omega_0 T}\right)\left(1 + \frac{1}{\omega_0}\right) < 1.$$

Supposons maintenant $\omega_0 = n\omega + \lambda\varepsilon$; les conditions précédentes deviennent pour $\lambda \to 0$,

(VIII) $$\frac{2}{n\omega|\varepsilon|}\sqrt{1+n^2\omega^2}\,L < R,$$

(IX) $$\frac{2(1+n\omega)}{n\omega|\varepsilon|}K < 1,$$

si elles sont vérifiées avec $x(0) = x'(0) = 0$ pour $|\lambda|$ suffisamment petit

(X) $$x_n = C_{1,n}(\lambda)\sin n\omega t + C_{2n}(\lambda)\cos n\omega t + O_n(\lambda);$$

$$C_{1,n}(\lambda) \to C_1(\lambda), \qquad C_{2,n}(\lambda) \to C_2(\lambda), \qquad O_n(\lambda) \to O(\lambda); \qquad n \to \infty,$$

la fonction limite $x(t)$ est solution de (E), elle est du type (A).

Posons

(XI) $$\begin{cases} F(\alpha,\beta) = \dfrac{1}{T}\displaystyle\int_0^T f(\alpha\sin n\omega t + \beta\cos n\omega t,\, n\omega(\alpha\cos n\omega t - \beta\sin n\omega t),\, t)\sin n\omega t\,dt, \\ G(\alpha,\beta) = \dfrac{1}{T}\displaystyle\int_0^T f(\alpha\sin n\omega t + \beta\cos n\omega t,\, n\omega(\alpha\cos n\omega t - \beta\sin n\omega t),\, t)\cos n\omega t\,dt, \end{cases}$$

Si l'on définit les suites $\alpha_p = (1/n\varepsilon\omega)\,F(\alpha_{p-1}, \beta_{p-1})$; $\beta_p = (1/n\omega\varepsilon)G(\alpha_{p-1}, \beta_{p-1})$ avec $\alpha_0 = \beta_0 = 0$. Compte tenu de (VIII) et (IX) ces suites convergent vers des limites α_1, β_1, on a

(XII) $$\alpha_1 = \frac{1}{n\omega\varepsilon}F(\alpha_1, \beta_1), \qquad \beta_1 = \frac{1}{n\omega\varepsilon}G(\alpha_1, \beta_1), \qquad P(\alpha_1, \beta_1) \in (D),$$

P est unique dans D. On a de plus

$$C_1(\lambda)=\alpha_1+O_1(\lambda), \qquad C_2(\lambda)=\beta_1+O_2(\lambda),$$

α_1 et β_1 ne sont pas tous deux nuls pourvu que $\int_0^T f(o, o, t)\sin n\omega t\,dt$ et $\int_0^T f(o, o, t)\cos n\omega t\,dt$ ne le soient pas également.

Posons maintenant $x=C_1\sin n\omega t+C_2\cos n\omega t$. Appliquons une méthode analogue à celle de la variation des constantes, compte tenu de ce que $\omega_0=n\omega+\lambda\varepsilon$ on est conduit au système

$$\text{(XIII)}\quad \begin{cases} C'_1= \dfrac{\lambda}{n\omega}(f-\varepsilon(2n\omega+\lambda\varepsilon)(C_1\sin n\omega t+C_2\cos n\omega t))\cos n\omega t,\\ C'_2=-\dfrac{\lambda}{n\omega}(f-\varepsilon(2n\omega+\lambda\varepsilon)(C_1\sin n\omega t+C_2\cos n\omega t))\sin n\omega t;\end{cases}$$

$$f=f(C_1\sin n\omega t+C_2\cos n\omega t),\ n\omega(C_1\cos n\omega t-C_1\sin n\omega t,\ t),$$

on obtient pour équation de synchronisation

$$n\omega\varepsilon\alpha=F(\alpha, \beta), \qquad n\omega\varepsilon\beta=G(\alpha, \beta)$$

dont α_1 et β_1 sont des solutions.

En supposant vérifiées les conditions d'application des théorèmes de Haag relatifs au système (XIII); compatibles d'ailleurs avec les hypothèses faites sur (E); on sait que (λ) étant suffisamment petit il existe une solution périodique de (XIII); $C_1(t)$, $C_2(t)$ voisins respectivement de α_1 et β_1. La solution périodique correspondante de (t) sera alors entièrement dans (D). Les équations de synchronisation généralisent les équations analogues de (1); pour $\varepsilon=o$ on retrouve bien celle de la Note antérieure, on a une solution du type (B).

Toutes les solutions périodiques de période T de (E) vérifient l'équation intégrale

$$\text{(XIV)}\qquad x(t)=\frac{\lambda}{\omega_0}\int_0^t \varphi(u)\sin\omega_0(t-u)\,du+C_1\sin\omega_0 t+C_2\cos\omega_0 t$$

ou $\varphi(u)=f(x(u), x'(u), u)$, C_1 et C_2 sont donnés par la formule (V) où φ_{n-1} est remplacé par φ. Les deux solutions (A) et (B) sont dans (D); en utilisant (IX) on démontre à partir de (XIV) que ces solutions ne sont pas distinctes. Il y a confluence entre (A) et (B) pour $\lambda \to o$.

(*) Séance du 14 avril 1958.

(1) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1293.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur les modes vibratoires d'un tuyau sonore de section non uniforme en régime auto-oscillant.* Note de M. **Raymond Brun**, présentée par M. Henri Villat.

Les fréquences de résonance $N=\omega/2\pi$ d'un système constitué par un tuyau sonore de longueur l, de section S et d'impédance d'entrée Z, auquel se raccorde un tuyau de longueur l', de section S' et d'impédance terminale Z', sont données par les racines de l'équation

$$(1)\qquad \frac{j\dfrac{\rho c}{S'}\operatorname{tg}\dfrac{\omega l'}{c}-Z'}{j\dfrac{Z'S'}{\rho c}\operatorname{tg}\dfrac{\omega l'}{c}-1}=\frac{\rho c}{S}\,\frac{j\operatorname{tg}\dfrac{\omega l}{c}+Z\dfrac{S}{\rho c}}{1+j\dfrac{ZS}{\rho c}\operatorname{tg}\dfrac{\omega l}{c}},$$

équation obtenue en négligeant la correction de longueur introduite par la discontinuité [1] et dans laquelle ρ est la masse spécifique de l'air et c la vitesse du son.

On met alors en évidence, à partir de la formule (1), outre la série de partiels prévue par la théorie classique, d'autres séries, caractéristiques des résonances quart d'onde ou demi-onde des deux tuyaux pris isolément.

Ainsi, dans le cas d'un tuyau ouvert en Z et fermé en Z', cas que nous avons envisagé en particulier, outre la série de partiels donnée par l'équation :

$$(2)\qquad \sigma\operatorname{tg}\frac{\omega l}{c}\operatorname{tg}\frac{\omega l'}{c}=1,\qquad \text{avec}\quad \sigma=\frac{S'}{S},$$

il existe deux autres séries correspondant à des résonances partielles quart d'onde des deux tuyaux et données par les équations

$$\operatorname{tg}\frac{\omega l'}{c}=\infty \qquad (2^{\text{e}}\ \text{série}),$$

$$\operatorname{tg}\frac{\omega l}{c}=\infty \qquad (3^{\text{e}}\ \text{série}).$$

Elles sont donc indépendantes du rapport des sections.

Le tuyau utilisé pour les études expérimentales, de dimensions

$$l=3,64\,\text{m},\qquad S=0,108\,\text{m}^2$$

et tel que

$$\frac{l}{l'}=2,\qquad \sigma=\frac{S'}{S}=\frac{1}{4}$$

possédait « une embouchure de flûte » : la pression d'alimentation du réservoir pouvait varier de 0 à 200 mm d'eau, et la hauteur de bouche de 0 à 150 mm.

La visualisation chronophotographique de l'air de l'enceinte, par translation de la plaque photographique, munie d'une base de temps, perpendicu-

lairement à l'axe du tuyau, permet de rendre compte des phénomènes vibratoires internes, tandis que l'analyse harmonique des sons à la bouche permet d'étudier la transmission de l'énergie du système à l'air ambiant.

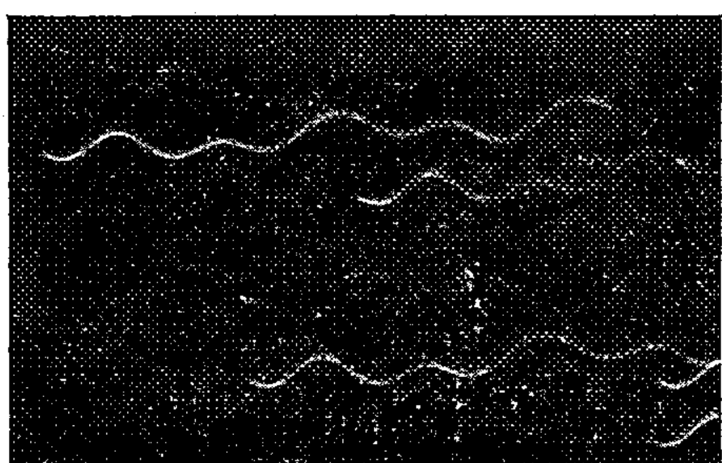


Fig. 1. — Partiel (1) + harmonique (2) en quadrature.
Hauteur de bouche : $h = 130$ mm; pression : $p = 120$ mm d'eau.

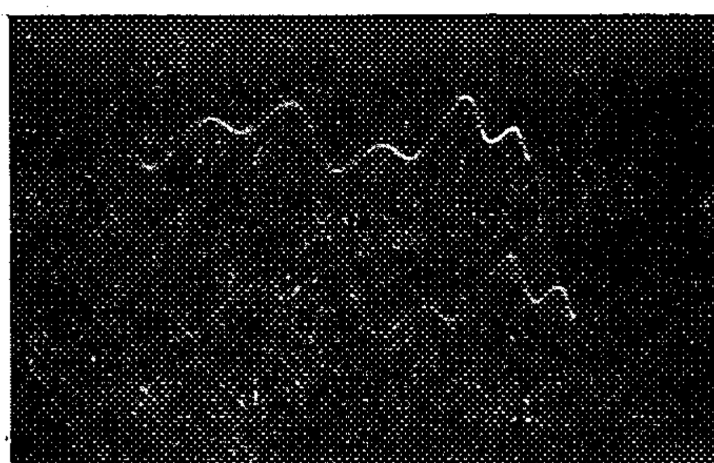


Fig. 2. — Partiel (1) + harmonique (3) en phase.
$h = 150$ mm; $p = 120$ mm d'eau

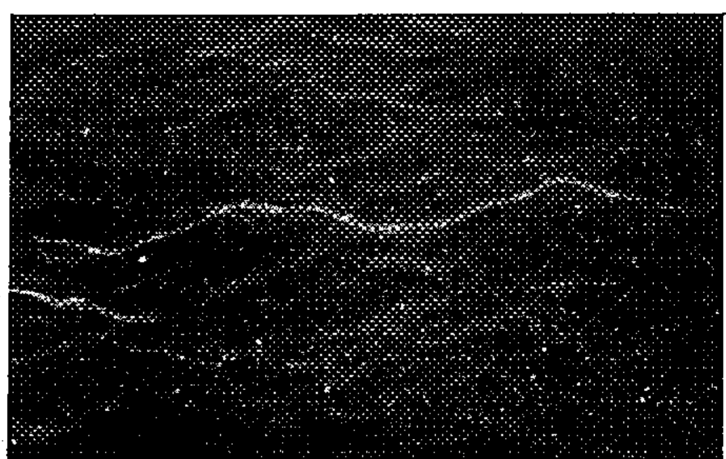


Fig. 3.

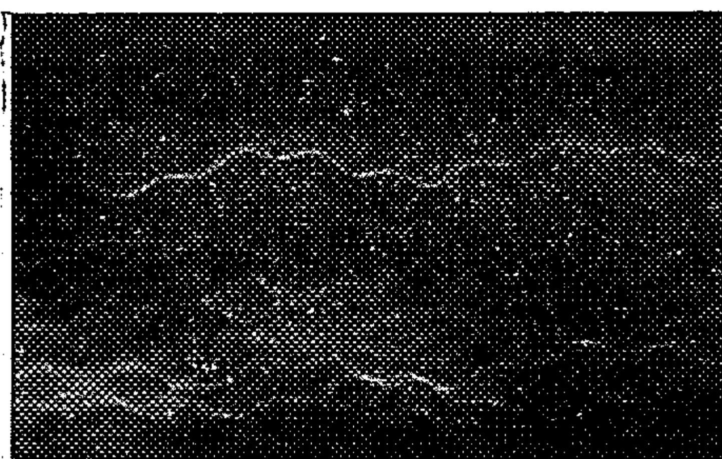


Fig. 4.

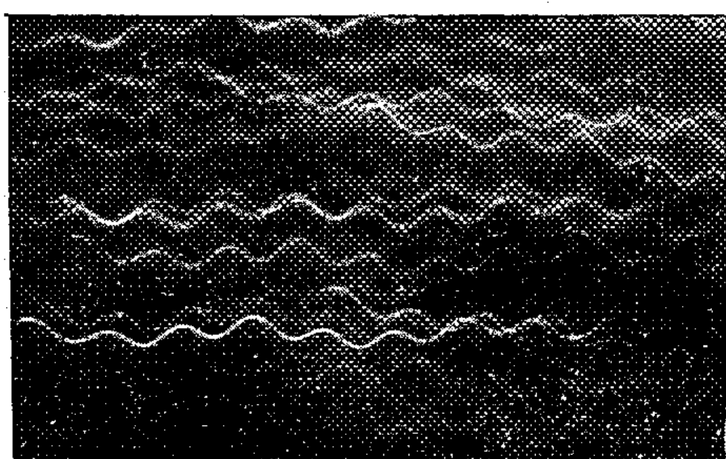


Fig. 5.

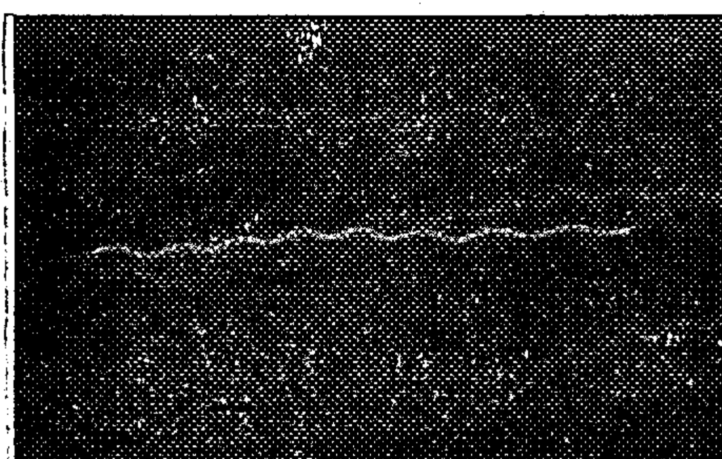


Fig. 6.

Les trois séries de partiels sont alors les suivantes :

1re série : 20, 73, 123, 176, 216, 259, 299, 352, 392, ...;

2e série : 47, 141, 235, 329, 423, ...;

3e série : 23, 69, 115, 161, 207, 253, 299, 345, ...

Outre les phénomènes habituels relatifs aux systèmes relaxatifs (existence de zones de stabilité de chaque partiel, piaulements, hystérésis), on constate, d'une façon générale, que les partiels de la première série sont stables, leur apparition ou disparition, à pression ou à hauteur de bouche variable, se faisant de façon très nette. Ceux des deuxième et troisième séries, au contraire, sont instables, leur zone de présence et leur amplitude étant très variables. D'autre part, ils se synchronisent très facilement sur les harmoniques les plus voisins du fondamental de la première série, de sorte que le fondamental ($N=20$) apparaît souvent accompagné de certains harmoniques (40, 60, 100, 120, ...) alors que d'autres sont toujours absents (80, 220, 280, ...) : les harmoniques de la deuxième série apparaissent en quadrature avec le fondamental, ceux de la troisième série sont en phase.

En faisant une étude à pression croissante, on constate qu'au-dessus d'une pression critique p_c (ici $p_c=150$ mm d'eau) les séries 2 et 3 n'apparaissent plus, même sous forme d'harmoniques de la fréquence 20, mais alors plusieurs partiels de la première série peuvent se superposer de façon stable.

Les deux photographies 1 et 2 illustrent les phénomènes décrits précédemment pour une pression $p < p_c$.

Les quatre suivantes montrent la période transitoire de passage du partiel (1) au partiel (2) de la première série pour $p > p_c$ (200 mm d'eau) et une hauteur de bouche h voisine de 140 mm. On y remarque la disparition progressive du fondamental et l'apparition du partiel 2.

(1) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2470.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur la formation et l'évolution de tourbillons, au voisinage de l'embouchure d'un tuyau sonore.* Note de M. **Henri Morin**, présentée par M. Henri Villat.

L'étude des mouvements de l'air dans un tuyau sonore à embouchure de flûte a été faite par la visualisation particulaire, soit en éclairage continu à l'aide d'un arc intensif, soit en éclairage chronophotographique à l'aide de lampes à éclats commandées par un générateur de triple impulsion (1).

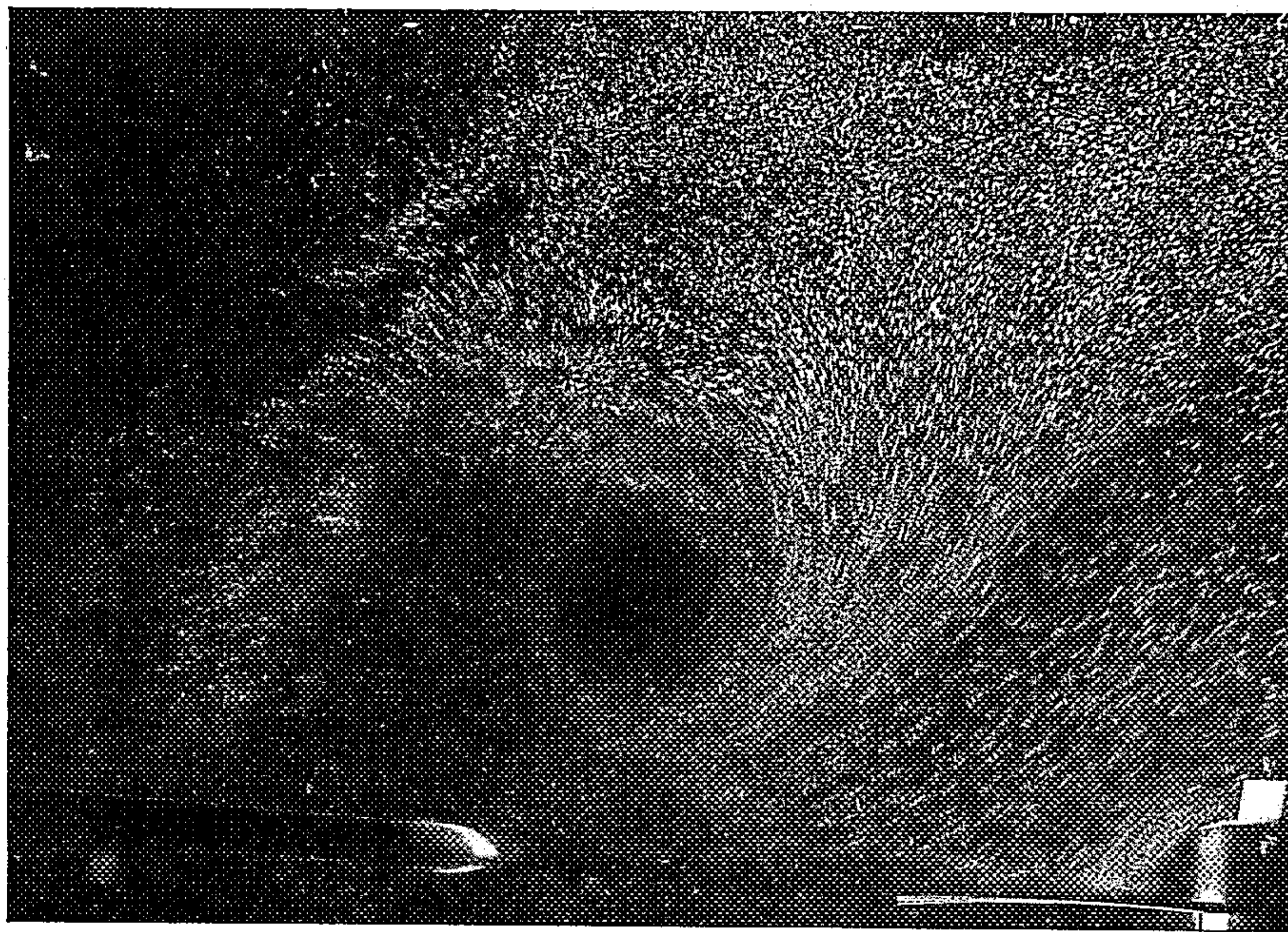
Les expériences ont été faites avec le tuyau ouvert, puis avec le tuyau fermé, en utilisant d'abord le fondamental, puis un partiel.

La visualisation révèle d'abord une agitation considérable de l'air dans la partie du tuyau voisine de l'embouchure. Pour le tuyau ouvert, cette agitation cesse dans la région du nœud le plus proche de cette dernière.

La visualisation avec l'arc a confirmé l'existence, à l'intérieur du tuyau, d'un tourbillon permanent que nous nommons tourbillon central; son

centre est un peu en arrière d'un plan perpendiculaire à l'axe du tuyau et passant par le bord du biseau; l'agitation de l'air paraît lui être liée.

En utilisant l'éclairage chronophotographique, nous avons pu mettre en évidence, à l'embouchure, les tourbillons classiques alternés, tantôt intérieur, tantôt extérieur, et en préciser l'évolution, la prise des clichés étant commandée électroniquement par le phénomène vibratoire, et à des moments déterminés de la période.



Visualisation du tourbillon extérieur, au-dessus du biseau.

La position de la lame d'air était matérialisée par une très fine lamelle de papier blanc, placée dans la lumière de la boîte à vent et visible sur les clichés.

On constate ainsi que le tourbillon extérieur se forme lorsque la lame d'air, issue de la lumière, et voisine du maximum d'élongation extérieure, se déplace vers l'intérieur du tuyau. Ce tourbillon progresse en s'élargissant, puis dépasse le biseau.

Le tourbillon intérieur prend naissance lorsque la lame d'air, voisine du maximum d'élongation intérieure, se déplace vers l'extérieur du tuyau. Il progresse vers l'intérieur du tuyau et se dissipe sous le biseau.

Dans les deux cas, ces tourbillons naissent bien avant le biseau.

La restitution du champ des vitesses dans la partie du tuyau située au-dessous du biseau montre que les vitesses sous le biseau et vers la paroi

opposée du tuyau sont de grandeurs peu différentes; elle indique également le sens de rotation du tourbillon central.

(1) G. BATAILLER, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 452.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Similitude des écoulements plans au voisinage du col d'une tuyère.* Note de M. **André Martinot-Lagarde**, transmise par M. Joseph Kampé de Fériet.

La méthode donnée par Th. von Kármàn, pour déterminer les similitudes entre écoulements transsoniques plans irrotationnels le long de profils d'ailes minces à faible incidence, est étendue au mouvement au voisinage du col d'une tuyère. Les conditions aux limites étant différentes, les paramètres de similitude ne sont pas les mêmes.

1. Soit γ le rapport des chaleurs spécifiques constant du fluide supposé être un gaz parfait et non visqueux, u_c la vitesse critique, $u_c(1+\varepsilon)$ la vitesse du fluide au loin, δ l'épaisseur relative du profil d'aile, l sa corde de référence; selon la « similitude avec distorsion » (nous dirons similarité) obtenue par Kármàn (1) le potentiel des vitesses s'exprime par

$$\Phi = u_c x + u_c l\varepsilon f\left(\frac{x}{l}, \frac{y}{l}\sqrt[3]{(\gamma+1)\delta}, \varepsilon\sqrt[3]{\frac{\gamma+1}{\delta^2}}\right),$$

avec les hypothèses : I. ε et δ sont petits; II. δ est petit au point que, les ordonnées Y du profil étant négligeables, l'échelle des Y (c'est-à-dire de $l\delta$) peut être différente de l'échelle des y.

2. Pour l'écoulement plan au voisinage du col d'une tuyère, l'équation approchée du potentiel des vitesses reste la même : soit $[u, v]$ la vitesse, soit

$$\varphi \equiv \Phi - u_c x,$$

(1) $$u' \equiv u - u_c = \frac{\partial\varphi}{\partial x} \qquad v = \frac{\partial\varphi}{\partial y};$$

on a

(2) $$(\gamma+1)\frac{\partial\varphi}{\partial x}\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} = u_c\frac{\partial^2\varphi}{\partial y^2}.$$

Le symbole :: signifiera « avoir la même échelle »; (1) et (2) imposent les relations entre échelles

(3) $$u' :: \frac{\varphi}{x} \qquad v :: \frac{\varphi}{y};$$

(4) $$\varphi :: \frac{u_c x^3}{(\gamma+1)y^2}.$$

Donnons-nous pour condition aux limites, comme dans les essais de G. Gontier (2), une répartition linéaire de la vitesse sur l'axe Ox de la tuyère,

soit

(5) $$\text{pour}\quad y=0,\qquad u'=u_c\frac{x}{k}\qquad v=0.$$

(5) impose, par suite de (3), la relation entre échelles

(6) $$\varphi :: \frac{u_c x^2}{k}.$$

Pour qu'il y ait similarité, c'est-à-dire que les inconnues φ soient multipliées par un facteur qui ne dépend que des échelles des données, il est nécessaire et suffisant, d'après (4) et (6), (et du fait que toutes les équations indéfinies, ou aux limites, permettant de résoudre le problème ont été écrites), que pour les données on suive la règle

(7) $$y^2 :: \frac{kx}{\gamma+1}.$$

La quantité supposée petite à l'égard de 1 est ici x/k (au lieu de ε et δ). D'après (7), au sujet des ordonnées y, c'est $(\gamma+1)y^2/k^2$ qui sera du même ordre de grandeur que x/k, en ce sens que, si $(\gamma+1)y^2/kx$ a une valeur finie quelconque dans tel écoulement, il conserve cette valeur dans les écoulements similaires.

3. Ayant vu que (7) entraîne (6) *pour deux écoulements* similaires, nous disons ensuite qu'il y a similarité entre deux portions *du même écoulement.*

En effet, puisque la répartition de la vitesse est donnée sur l'axe Ox et qu'elle est linéaire, on a les mêmes équations (1), (2), (5) pour le champ des vitesses dans un rectangle (ab), soit

$$-a \leqq x \leqq a,\qquad -b \leqq y \leqq b,$$

et dans un rectangle analogue $(a'b')$, si a/k et b/k sont petits à l'égard de 1 et si a'/a et b'/b satisfont à (7). Du fait qu'il y a similarité pour ces deux rectangles, il vient, *dans l'écoulement unique* où l'on a découpé les rectangles (ab) et $(a'b')$,

(8) $$\left[\frac{k\varphi}{u_c x^2},\ \frac{ku'}{u_c x},\ \frac{k^3 v^2}{(\gamma+1)u_c^2 x^3}\right]=f\left(\frac{\gamma+1}{kx}y^2\right).$$

On trouve là une justification de l'emploi des variables x et y^2 dans l'étude du champ des vitesses à l'aide d'un potentiel en polynome [3] pour simplifier les calculs d'ordre de grandeur.

Par suite de (8), la ligne sonique ($u^2+v^2=u_c^2$, c'est-à-dire sensiblement $u'=0$), la ligne des cols ($v=0$), sont des courbes

(9) $$\frac{\gamma+1}{kx}y^2=\text{A},\qquad \frac{\gamma+1}{kx}y^2=\text{A}',$$

où A et A′ sont des constantes universelles.

4. La similarité est « partielle » : les échelles sont différentes pour des longueurs mesurées suivant la même direction. Soit le calcul d'une ligne de courant; nous sommes conduits à une hypothèse parallèle à II.

En effet, soit $[x_1, y_1]$ un point de la ligne des cols, $y_1 + Y$ l'ordonnée le long de la ligne de courant qui passe par ce point : Y sera considéré comme négligeable par rapport à y_1, et pouvant avoir une échelle différente de y_1.

Déterminons l'échelle de la courbure $1/R$ de cette ligne de courant, quand on passe d'un rectangle (ab) à un rectangle $(a'b')$. La courbure se déduit de la *pente* v/u de la ligne de courant :

$$\frac{1}{R} \cong \frac{v}{u(x-x_1)}. \tag{10}$$

D'où, avec l'approximation que u est voisin de la constante u_c,

$$\frac{1}{R} :: \frac{v}{u_c x} :: \frac{\varphi}{u_c xy} :: \frac{x}{ky} :: \frac{x}{ky_1}, \tag{11}$$

(tandis que si Y avait l'échelle des y on aurait, par suite de $1/R = d^2Y/dx^2$,

$$\frac{1}{R} :: \frac{y}{x^2} :: \frac{y_1}{x^2}\Big).$$

Éliminons x au profit de y_1 dans (11) à l'aide de (7) :

$$\frac{1}{R} :: \frac{\gamma+1}{k^2} y_1. \tag{12}$$

Si la ligne de courant est assimilée à un arc de parabole au voisinage de son sommet, la valeur approchée de ses ordonnées est alors

$$y_1 + Y = y_1 + \frac{(x-x_1)^2}{2R} = y_1 + A'' \frac{\gamma+1}{k^2} y_1 (x-x_1)^2. \tag{13}$$

5. La résolution du problème donne, ([2]), ([3]), d'accord avec ces résultats, lorsque x et y sont assez petits par rapport à k pour que l'équation (2) soit applicable,

$$\varphi = \frac{u_c}{2k}\left(x^2 + \frac{\gamma+1}{k} xy^2 + \ldots\right), \tag{14}$$

$$Y = \frac{\gamma+1}{2} \frac{y_1}{k^2}(x-x_1)^2 + \ldots. \tag{15}$$

([1]) TH. VON KÁRMÁN, *J. Math. Phys.*, 26, 1947, p. 182.

([2]) G. GONTIER, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2288; 234, 1952, p. 403; *Recherche Aéronautique*, 31, 1953, p. 13-19.

([3]) G. GONTIER, *Thèse*, Lille, 1958.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *La photoélasticimétrie à trois dimensions.* Note de MM. **Albert Kammerer** et **André Lamare**, présentée par M. Henri Béghin.

On a déjà signalé (¹), l'intérêt que présente, pour la photoélasticimétrie à trois dimensions, l'étude d'une lame mince sous trois incidences obliques. La Note ci-après expose une méthode générale basée d'une part :
— sur l'utilisation de deux matières dont l'une est très photoélastique, l'autre très peu;
— d'autre part, sur l'interprétation des mesures de biréfringence sous incidences obliques.

1. *Modèle.* — Il comporte essentiellement une lame mince très photoélastique figurant la section plane qu'on désire étudier; cette lame est soudée à l'ensemble du modèle constitué par une matière très peu photoélastique. Pour que les essais soient valables, il faut que :

— le rapport des coefficients photoélastiques des deux matières soit très élevé;

— le modèle soit *continu,* c'est-à-dire que la soudure soit parfaite;

— le modèle soit *homogène,* les deux matières devant avoir des modules d'élasticité et des coefficients de Poisson aussi voisins que possible.

La difficulté de la méthode réside dans le choix de deux matières satisfaisant à ces conditions.

M. Favre avait proposé cette méthode en utilisant deux variétés de verre [2]. Nous-même, avons utilisé initialement deux variétés de résines métacryliques [3]. Aucune de ces deux solutions n'est pleinement satisfaisante.

On réalise le modèle en polymérisant à basse température (80°) une résine éthoxyline mélangée à 30 % d'anhydride phtalique dans un moule parallélépipédique très mince (2 mm) en résine métacrylique plastifiée.

Le rapport des coefficients photoélastiques de ces deux résines est supérieur à 50. L'adhérence des deux matières est excellente; la surface de la rupture provoquée par un choc, n'est jamais confondue avec le plan de jonction, mais passe alternativement de l'une des matières à l'autre. En ce qui concerne l'homogénéité, l'expérience montre que, sans être rigoureusement égaux, les modules d'élasticité et les coefficients de Poisson des deux matières diffèrent peu.

A partir du bloc comportant la lame mince très photoélastique, on usine le modèle de telle sorte que le plan moyen de cette lame coïncide avec celui qu'on désire étudier.

Le modèle et son dispositif de mise en charge sont immergés dans un liquide contenu par une cuve, dont deux faces, planes et transparentes, sont parallèles aux ondes lumineuses planes et polarisées; le liquide doit avoir le même indice que la résine métacrylique; un mélange d'huile de vaseline et de diphényle chloré (Dp-4) convient.

2. *Interprétation des résultats.* — En un point O de la lame mince, soit Ox^i les directions principales [2]; les six composantes du tenseur des contraintes ont pour expressions, au voisinage de O [4]

$$c^{ij} = c_0^{ij} + \sum c_m^{ij} x^m, \tag{1}$$

c_0^{ii} est une contrainte principale en C, $c_0^{ij} = 0$ pour $i \neq j$.

Le rayon de courbure r_c^i en O de l'isostatique tangente à Ox^i, et l'angle φ^{ij} que fait avec Ox^j en O, la normale principale à cette isostatique, sont donnés par [5]

$$\frac{1}{r_c^i} = \sqrt{\left(\frac{c_i^{ij}}{c_0^{jj} - c_0^{ii}}\right)^2 + \left(\frac{c_i^{in}}{c_0^{nn} - c_0^{ii}}\right)^2}, \qquad \operatorname{tg} \varphi^{ij} = \frac{c_i^{in}}{c_i^{ij}} \frac{c_0^{jj} - c_0^{ii}}{c_0^{nn} - c_0^{ii}}. \tag{2}$$

D'autre part, les équations aux dérivées partielles :

$$\frac{\partial c^i}{\partial s^i} = \frac{c^j - c^i}{r_c^j} \cos \varphi^{ji} + \frac{c^n - c^i}{r_c^n} \cos \varphi^{ni} \qquad (i \neq j \neq n \neq i) \tag{3}$$

dans lesquelles les c^i sont les contraintes principales (c^i prend la valeur c_0^{ii} en O) et s^i, l'arc de l'isostatique tangente à c^i, permettent le calcul des c^i, à partir d'un point où l'une d'elles est connue, lorsqu'on a déterminé, en tous les points O du solide, les huit quantités :

$$c^j - c^i = c_0^{jj} - c_0^{ii}, \quad r_c^j, \quad \varphi^{ji} \qquad (i \neq j)$$

c'est-à-dire, d'après (2) : $c_0^{jj} - c_0^{ii}$ (deux quantités distinctes), c_i^{ij} (six quantités distinctes).

Soit en O, un trièdre trirectangle Oy^l Oy^1 et Oy^2 étant dans le plan de la lame; si γ^{hk} sont les six composantes du tenseur des contraintes, on a

$$\gamma^{hk} = \gamma_0^{hk} + \sum \gamma_l^{hk} y^l,$$

$$c_m^{ij} = \sum \sum \sum \beta_h^i \beta_k^j \alpha_m^l \gamma_l^{hk}, \qquad \text{avec} \quad \alpha_m^l = \beta_l^m = \cos(Oy^l, Ox^m). \tag{4}$$

Les mesures effectuées en O suivant trois incidences obliques sur Oy fourniront

— $\gamma_0^{hh} - \gamma_0^{kk}$ (deux quantités) et γ_0^{hk} (trois quantités) dont on tire facilement les $c_0^{jj} - c_0^{ii}$ et les α_i^l comme on sait (différences et directions des contraintes principales en O);

— par les isochromes et les isoclines voisines de O, dans le plan $y^1 O y^2$

$$\gamma_l^{hh} - \gamma_l^{kk} \quad \text{et} \quad \gamma_l^{hk} \qquad \text{pour} \quad l = 1 \text{ et } 2 \text{ seulement.} \tag{5}$$

Si l'on effectue les mêmes mesures dans un autre modèle, comportant une lame mince confondue avec le plan $y^3 O y^2$, on obtiendra les valeurs (5) pour $l = 3$.

Les relations (4) permettent alors le calcul des $c_{\underline{i}}^{ij}$ et, par les relations (2), des coefficients des équations (3).

Le problème de la détermination des contraintes principales dans l'élasticité à trois dimensions peut donc être entièrement résolu par l'étude, sous des incidences obliques, de modèles comportant chacun une lame mince photoélastique disposée suivant deux séries de plans parallèles entre eux, chaque série étant orthogonale à l'autre.

Nous rappelons les cas particuliers correspondant à des simplifications plus ou moins grandes :

— surface libre, où l'une des contraintes principales étant nulle, la mesure des différences $c_0^{ii} - c_0^{jj}$ suffit.

— plan de symétrie, ou deux examens (normal et oblique) suffisent pour chaque plan.

Remarque. — Si la méthode dite par « figeage des contraintes » ne présentait pas des inconvénients très graves ([6]), la méthode générale d'étude ci-dessus serait évidemment applicable à chaque lame mince découpée dans le modèle.

([1]) A. KAMMERER, *Thèse de doctorat*, Paris, 1944, p. 163 (*Act. Scient.*, n° 960, Hermann, Paris).

([2]) *Comptes rendus*, 190, 1930, p. 1182.

([3]) A. KAMMERER, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1944.

([4]) Tous les indices prennent, sauf exception indiquée, les valeurs 1, 2, 3.

([5]) L'indice i est souligné pour montrer qu'il joue un rôle différent de celui de j.

([6]) A. KAMMERER, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1944.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Équation de la trajectoire du méson $\pi^{\pm}$ dans le champ électromagnétique*. Note (*) de M. **MIRCEA ZĂGĂNESCO**, présentée par M. Louis de Broglie.

On suppose que, dans l'absence du champ électromagnétique, le champ mésonique scalaire et non linéaire satisfait à l'équation

$$\Box\psi - k_0^2\psi - \lambda\psi f(\psi\psi^*) = 0. \tag{1}$$

où $f(\psi\psi^*)$ est une fonction arbitraire de l'argument $\psi\psi^*$ ([1]).

Si le champ mésonique se trouve en interaction avec le champ électromagnétique, on doit remplacer $\partial/\partial x_\nu$ par $\partial/\partial x_\nu - ie A_\nu/\hbar c$. On obtient

$$\left(\frac{\partial}{\partial x_\nu} - \frac{ie}{\hbar c}A_\nu\right)^2\psi - k_0^2\psi - \lambda\psi f(\psi\psi^*), \tag{2}$$

En supposant l'absence du champ magnétique, on a $A_1 = A_2 = A_3 = 0$. Dans ce cas, $V = ieA_4$ représente l'énergie potentielle du méson dans le champ

électrique. Si $V = \text{Cte}$ l'équation (2) admet comme solution l'onde plane

(3) $$\psi = A \exp \frac{i p_\nu x_\nu}{\hbar},$$

où $p_4 = iW/c$ (W est l'énergie du méson).

Mais pour que cela ait lieu, il faut que

(4) $$\frac{(W-V)^2}{c^2} = p^2 + m_0^2 c^2 + \lambda \hbar^2 f(AA^*) = 0.$$

La densité de la charge électrique est donnée par

(5) $$\rho = \frac{ei}{4\pi\hbar^2 c^2}\left(\psi^* \frac{\partial\psi}{\partial t} - \psi \frac{\partial\psi^*}{\partial t}\right) - \frac{e}{2\pi\hbar^2 c^2}\psi\psi^* V.$$

En substituant (3) dans (5) on obtient

(6) $$\rho = AA^* e \frac{W-V}{2\pi\hbar^2 c^2},$$

et, par conséquent,

(7) $$AA^* = \frac{2\pi\hbar^2 c^2}{W-V} n,$$

où l'on a désigné par $n = \rho/e$ la densité des mésons positifs, respectivement négatifs.

Nous définissons l'indice de réfraction du champ électrique comme d'habitude par

(8) $$n^* = \text{Cte}\, p.$$

De (4), (7), (8), il s'ensuit

(9) $$n^* = \text{Cte}\sqrt{\frac{(W-V)^2}{c^2} - m_0^2 c^2 - \lambda\hbar^2 f\left(\frac{2\pi\hbar^2 c^2}{W-V} n\right)}.$$

La dépendance de l'indice de réfraction de la densité des mésons, ainsi que revèle la formule (9), est une particularité du champ mésonique non linéaire et n'a pas lieu dans le cas du champ linéaire.

Par conséquent, *les déviations subies par un faisceau de mésons dans le champ électrique dépendent non seulement du potentiel du champ, mais aussi de l'intensité du faisceau.*

Nous remarquons qu'on peut écrire aussi

(10) $$n^* = \text{Cte}\sqrt{2m_0(\varepsilon - V)\left(1 + \frac{1}{2m_0 c^2}(\varepsilon - V)\right) - \lambda\hbar^2 f\left(\frac{2\pi\hbar^2 c^2 n}{m_0 c^2} \frac{1}{1 + \frac{\varepsilon - V}{m_0 c^2}}\right)}.$$

Ici on a posé

(11) $$W = m_0 c^2 + \varepsilon.$$

Dans le cas non relativiste, on a

(12) $$(\varepsilon - V) \ll m_0 c^2$$

et par conséquent

(13) $$n^* = \text{Cte} \sqrt{2 m_0 (\varepsilon - V) - \lambda \hbar^2 f\left(\frac{2\pi \hbar^2 c^2 n}{m_0 c^2}\right)}.$$

Les équations de la trajectoire se déduisent du principe de Fermat

(14) $$\int n^* \, ds = 0.$$

En notant par dx_k/ds les cosinus directeurs de la tangente à la trajectoire, on obtient

(15) $$\frac{d}{ds}\left(n^* \frac{dx_k}{ds}\right) = \frac{\partial n^*}{\partial x_k} \qquad (k = 1, 2, 3).$$

Ici il faut remplacer n^* par (9).

(1) L'équation (1) peut être déduite du lagrangien

$$L = \frac{\partial \psi}{\partial x_\nu} \frac{\partial \psi^*}{\partial x_\nu} + k_0^2 \psi + \lambda g(\psi\psi^*),$$

en variant ψ^* et en notant $f = dg/d(\psi\psi^*)$.

Pour $g(\psi\psi^*) = (\psi\psi^*)^2/2$ on obtient

$$\square \psi - k_0^2 \psi - \lambda \psi^2 \psi^* = 0.$$

En supposant que la fonction ψ est réelle, cette dernière équation se transforme dans l'équation connue de Schiff (2)

$$\square \psi - k_0^2 \psi - \lambda \psi^3 = 0.$$

(*) Séance du 9 avril 1958.

(2) L. SCHIFF, *Phys. Rev.*, 84, 1951, p. 1.

(*Timisoara, Faculté de Physique-Mathématique,*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur le premier niveau* 0^+ *du noyau* ^{16}O. Note de MM. **JEAN PRADAL** et **MARCEL VÉNÉRONI**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le calcul de toutes les interactions montre que, contrairement à ce qui a été affirmé, le premier niveau 0^+ ne peut pas être expliqué par un mélange des seules configurations $(1s)^{-1}(2s)$ et $(1p)^{-1}(2p)$.

Le modèle des couches ne peut, sous une forme simple, rendre compte du spectre du noyau ^{16}O. R. A. Ferrell et W. M. Visscher (1) ont tenté d'expliquer le premier niveau 0^+(6,06 MeV) par une combinaison linéaire des configurations $(1s)^{-1}(2s)$ et $(1p)^{-1}(2p)$ correspondant à des oscillations de volume

suggérées par la grande symétrie de ce noyau. Les résonances abaissent alors jusqu'à 9 MeV l'énergie d'ordre zéro $2\hbar\omega \simeq 30$ MeV, mais ce calcul implique certaines propriétés relatives au caractère self-consistant du potentiel moyen. On peut s'affranchir de cette hypothèse en tenant compte de toutes les interactions et revenir au modèle des couches par un calcul variationnel appliqué au mélanges des mêmes configurations.

L'hamiltonien de A nucléons peut s'écrire :

$$H = \sum_i^A (T_i + V_i) + \frac{1}{2}\sum_{ij}^A W_{ij} - \sum_i^A V_i \qquad \text{dans cette Note} \quad V_i = \frac{m\omega^2 r_i^2}{2} - V_0$$

$$W_{ij} = B\left\{\exp\left(-\frac{r_{ij}^2}{r_0^2}\right)\right\}[w + mP^m + bP^b + hP^h]. \qquad \left|\Psi\right\rangle = \sum_{\nu N} a_{\nu N}\eta_N^+\eta_\nu \left|\Psi_0\right\rangle$$

est un état pour lequel dans chaque configuration un seul nucléon est excité, $|\Psi_0\rangle$ l'état fondamental ; η_Λ^+ et η_Λ, opérateurs de création et de destruction de de l'état Λ $([(T_i + V_i) - \varepsilon_\Lambda]\varphi_\Lambda(i) = 0)$, satisfont aux lois d'anticommutation des fermions ; Λ désignera $nlm_l m_s m_\tau$. On obtient par le formalisme de la seconde quantification pour $E = \langle\Psi|H|\Psi\rangle$:

(1) $$E = \sum_{\nu N} a_{\nu N}^2 \left[\sum_n (\varepsilon_n - \langle n|V|n\rangle) + \frac{1}{2}\sum_{n_1 n_2}\langle n_1 n_2 \| n_1 n_2\rangle\right]$$

(2) $$+ \sum_{\nu N} a_{\nu N}^2 (\varepsilon_N - \varepsilon_\nu) - \sum_{\nu \neq \nu_1 N N_1} a_{\nu N} a_{\nu_1 N_1} \langle N_1 \nu \| N \nu_1\rangle$$

(3) $$+ \sum_{\nu N N_1} a_{\nu N} a_{\nu_1 N}\left[\sum_{n \neq \nu}\langle N_1 n \| N n\rangle - \langle N_1|V|N\rangle\right]$$

$$- \sum_{\nu\nu_1 N} a_{\nu N} a_{\nu_1 N}\left[\sum_n \langle \nu_1 n \| \nu n\rangle - \langle \nu_1|V|\nu\rangle\right].$$

De $|\Psi_0\rangle$ ν, n désignent les états occupés, N des états vides.

$$\langle a|V|b\rangle = \int \varphi_a^*(i) V_i \varphi_b(i)\, d\tau_i$$

$$\langle ab \| cd\rangle = \int \varphi_a^*(i)\varphi_b^*(j) W_{ij}[\varphi_c(i)\varphi_d(j) - \varphi_d(i)\varphi_c(j)]\, d\tau_i\, d\tau_j$$

L'intégration porte sur les coordonnées d'espace, de spin et de spin isobarique. (1) est l'expression de

$$\langle\Psi_0|H|\Psi_0\rangle = E_0 \left(\sum_{\nu N}\alpha_{\nu N}^2 = \langle\Psi|\Psi\rangle = 1\right).$$

(2) contient les termes de résonance E_{ss}, E_{pp}, E_{sp}. L'hypothèse du caractère self-consistant annulerait tous les crochets de (3), donc h_{ss} et h_{pp}.

L et S sont de bons nombres quantiques. En couplage L — S deux niveaux excités O^+ correspondent à $L = S = 0$ (pour le niveau $L = S = 1$ les résonances

sont plus faibles et l'énergie plus grande); puisque $J=0$ pour $|\Psi\rangle$ et $|\Psi_0\rangle$ à ν ne correspond qu'un seul N et

$$|\Psi\rangle=\left(a_s\sum_{\alpha}\eta^+_{2s\alpha}\eta_{1s\alpha}+a_p\sum_{\beta}\eta^+_{2p\beta}\eta_{1p\beta}\right)|\Psi_0\rangle=a_s|\Phi_s\rangle+a_p|\Phi_p\rangle,$$

α est mis pour $m_s m_\tau$, β pour $m_l m_s m_\tau$,

$$\langle\Phi_s|\Phi_s\rangle=4,\qquad \langle\Phi_p|\Phi_p\rangle=12,\qquad 4a_s^2+12a_p^2=1.$$

Les éléments de matrices ont été calculés par la méthode de D. R. Inglis (2). Les énergies $E-E_0$ sont les racines du déterminant :

$$\begin{vmatrix} 8\hbar\omega+E_{ss}+h_{ss}-4(E-E_0) & E_{sp} \\ E_{sp} & 24\hbar\omega+E_{pp}+h_{pp}-12(E-E_0)\end{vmatrix}.$$

$$E_{ss}=4A[(\lambda+\mu)\,5\rho^2+(\mu+\gamma)\,2\sigma\rho],\qquad 2A=B(\sigma\rho)^{\frac{3}{2}},\qquad \sigma=\rho^{-1}-2=\frac{m\omega r_0^2}{\hbar},$$

$$E_{pp}=12A\left[(\lambda+\mu)(63\rho^4-70\rho^3+25\rho^2)+(\mu+\gamma)\,2\sigma^2\rho^2+\frac{98\gamma\sigma\rho^3}{15}\right],$$

$$E_{sp}=12A\left(\frac{5}{3}\right)^{\frac{1}{2}}[\lambda(-7\rho^3+5\rho^2)+\mu(7\rho^3-6\rho^2+2\rho)],$$

$$h_{ss}=4A[\lambda(-35\rho^3+40\rho^2-16\rho)+\mu(35\rho^3-15\rho^2-2\rho-2)-2\gamma\sigma\rho]-4\hbar\omega,$$

$$h_{pp}=12A\Big[\lambda(63\rho^4-105\rho^3+64\rho^2-16\rho)$$
$$+\mu(63\rho^4-35\rho^3+\rho^2+2\rho-2)-2\gamma\sigma\rho^2\left(\sigma+\frac{49\rho}{15}\right)\Big]-12\hbar\omega,$$

$$E_0=\frac{69\hbar\omega}{4}+4A[(\lambda+\mu)(15\rho^2+4)+12\lambda\sigma\rho],$$

$$\lambda=4w-m+2b-2h,\qquad \mu=4m-w-2b+2h,\qquad \gamma=w-m-b+h.$$

Le tableau ci-dessous montre l'influence, peu sensible aux paramètres, des termes h_{ss} et h_{pp} [facteurs dans (3) de a_s^2 et a_p^2] pour deux ensembles de valeurs numériques (en MeV et Fermi) choisies parmi celles utilisées par F. et V. et par J. J. Griffin (3) qui a obtenu par une tout autre méthode des résultats comparables aux nôtres. Les valeurs de σ employées rendent E_0 minimum.

$w, m, b, h.$	r_0.	$-$B.	$\hbar\omega$.		$E-E_0$.	$4a_s^2$.	$\langle M\rangle$.
F. V. [(3) réf. 5]..........	1,732	52,2	15,2	(a)	7,8	0,48	7,9
				(b)	19	0,14	8,4
Rosenfeld.................	1,75	54,0	12,5	(a)	5,2	0,49	5,3
				(b)	15,7	0,13	5,7

(a) $h_{ss}=h_{pp}=0$ (b) On tient compte de h_{ss} et h_{pp}.

$\langle M\rangle=\langle\Psi_0|\Sigma_p r_p^2|\Psi\rangle$ est l'élément de matrice de transition monopolaire (valeur exp. : $3,8.10^{-26}$ cm²). L'addition de $|\Psi_0\rangle$ au mélange de configurations n'améliore sensiblement ni E_0 ni les énergies des deux premiers niveaux. Il semble bien nécessaire pour justifier par un tel modèle l'énergie et la période

des niveaux O^+ de tenir compte des configurations $(1p)^{-2}(2s)^2$, $(1p)^{-2}(1d)^2$, $(1p)^{-2}(1s)(1d)$ (4).

(1) *Phys. Rev.*, 102, 1955, p. 450 et 104, 1956, p. 475 [réf. 6].
(2) *Phys. Rev.*, 51, 1937, p. 531.
(3) *Phys. Rev.*, 108, 1957, p. 328.
(4) J. P. Elliott, *Phys. Rev.*, 101, 1956, p. 1212.

(*Laboratoire de Physique Nucléaire, Orsay, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Détermination, à l'aide du bétatron, de l'énergie de l'état isomérique de* 8,15 h *de* ^{180}Ta. Note (*) de MM. **Mark Gusakow** et **Robert Basile**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Le tantale a longtemps été considéré comme n'ayant qu'un isotope stable, ^{181}Ta; ^{180}Ta était considéré comme radioactif β^- et capturé dans son état fondamental, avec une période de 8,15 h.

Récemment, on a mis en évidence l'existence d'un ^{180}Ta stable (ou de très longue période) qui se trouve en très faible quantité dans le tantale naturel. La période de 8,15 h doit donc être attribuée à un état isomérique de ^{180}Ta.

La transition γ entre l'état isomérique et le fondamental n'a jamais été observée directement. Dans une publication soviétique (1) son énergie est évaluée à 100 keV environ.

Le but de notre étude de la réaction T^{181} (γ, n) ^{180}Ta au voisinage du seuil a été d'essayer de déterminer cette énergie en mesurant la différence des seuils (γ, n), d'une part en détectant les photoneutrons directement, par compteurs à BF_3, d'autre part en détectant l'activité induite de 8,15 h sur les noyaux de ^{180}Ta résiduels.

Ce travail a été effectué à l'aide du bétatron du laboratoire de Synthèse atomique d'Ivry.

Détection directe. — Étant donnée la faible énergie à laquelle nous avons travaillé (entre 7 et 8 MeV), nous n'avons pas été gênés par le bruit de fond; celui-ci était réduit au mouvement propre cosmique, la plupart des éléments ayant un seuil (γ, n) trop élevé pour produire un nombre appréciable de neutrons parasites.

Nous avons dû effectuer des comptages de plusieurs heures pour obtenir des statistiques acceptables (1000 coups environ).

Nous avons obtenu une courbe d'activation qui présente une discontinuité.

Le seuil ainsi déterminé s'est trouvé à la division d'helipot : 448 ± 2.

Activité induite. — Nous avons détecté, à l'aide d'un compteur à scin-

tillations, le rayonnement X de 68 keV, en évitant d'utiliser plusieurs fois la même cible pour supprimer les résidus d'activité.

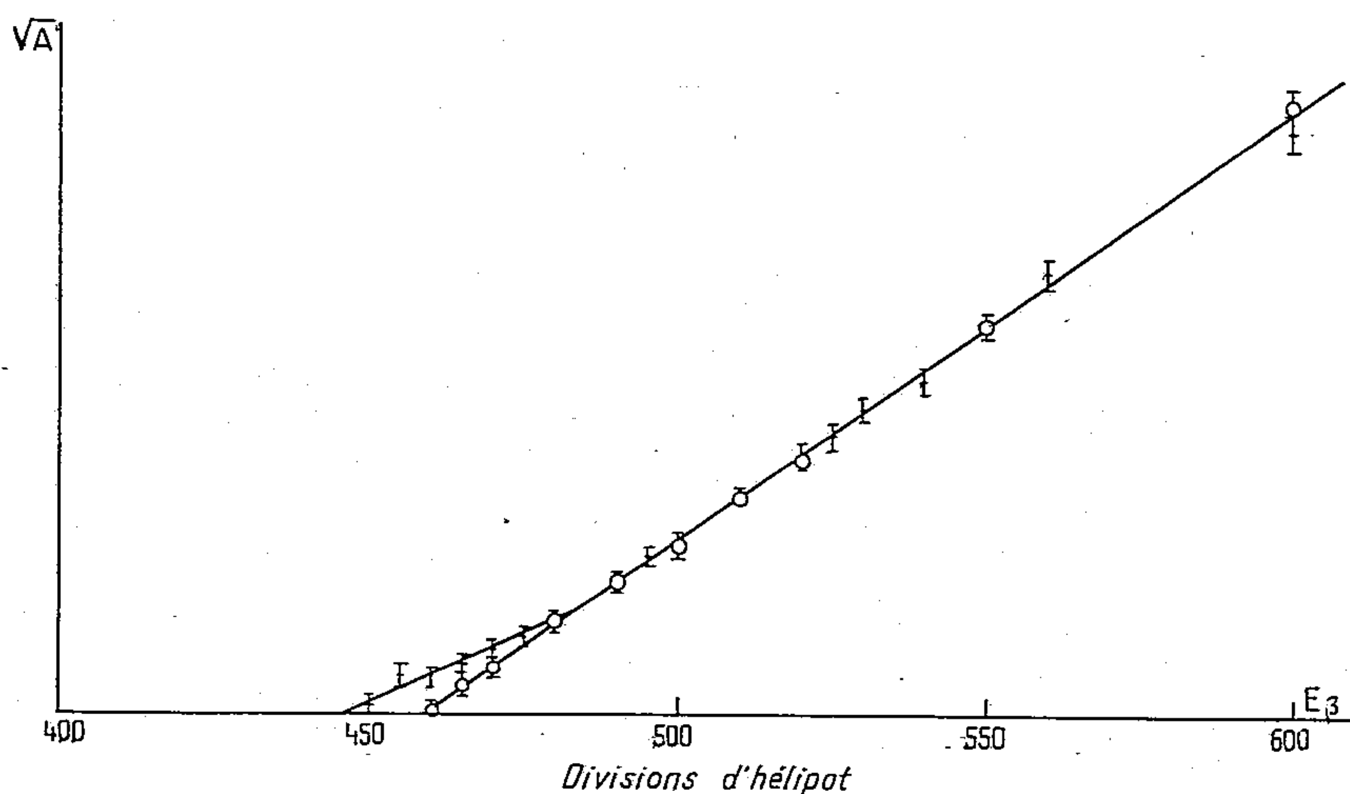
Les irradiations ont duré de 2 à 7 h et les comptages, effectués à l'aide d'un sélecteur à 50 canaux, de 3 à 15 h.

Après avoir fait les corrections pour ramener l'irradiation et le comptage à la saturation, nous avons obtenu une courbe d'activation qui, dès le seuil, a une allure parabolique.

Le seuil s'est trouvé à la division d'hélipot 460 ± 3.

Nous pouvons donc déduire l'énergie du niveau métastable de ^{180}Ta, correspondant à 12 ± 5 divisions d'hélipot : 65 ± 25 keV.

La valeur absolue du seuil que nous avons trouvée : 7,7 ± 0,1 MeV, est en bon accord avec la valeur déterminée par Nathans et Halpern (2) par détection directe des photoneutrons : 7,55 ± 0,1 MeV.



Racine carrée de l'activation (unités arbitraires).
^{181}Ta (γ, *n*) ^{180}Ta.
. détection directe; o activité induite.
Les deux courbes ont été arbitrairement normalisées au point H 550.

L'examen des courbes d'activation conduit à plusieurs remarques : dans la courbe obtenue par détection directe il y a une discontinuité. Il paraît difficile d'attribuer cette discontinuité comme on le fait en général dans le cas des éléments légers et moyens (3), à un niveau du noyau composé : pour le tantale, nous nous trouvons dans la zone du continuum et la discontinuité, compte tenu de sa netteté, ne pourrait correspondre qu'à un niveau isolé étroit. Par contre, elle peut s'expliquer en supposant qu'il s'agit d'un niveau du noyau résiduel qui est justement le niveau métastable que nous avons voulu étudier.

Depuis le seuil et jusqu'à cette discontinuité, la courbe expérimentale

n'est pas suffisamment précise pour que nous puissions déterminer le moment cinétique des neutrons émis à cette énergie.

Au-delà la courbe d'activation prend une allure parabolique. L'extrapolation de la racine carrée de l'activation conduit au seuil trouvé par la détection de l'activité induite dans les noyaux résiduels.

Tout se passe comme si la sortie des neutrons conduisait au niveau métastable, qui jouerait ainsi un rôle prépondérant dans la réaction, dès que l'énergie d'excitation est suffisante pour l'atteindre.

Ceci peut être dû au fait que la possibilité est alors offerte aux neutrons de sortir avec un moment cinétique nul, ce qui est impossible dans le cas du niveau fondamental.

La valeur que nous avons trouvée, 65 ± 25 keV, confirme la difficulté d'observer directement la transition, le γ étant noyé dans le rayonnement X de réarrangement.

Compte tenu des connaissances actuelles sur les états isomériques, on doit admettre que la transition est d'ordre supérieur ou égal à 2^4 polaire électrique ou 2^3 polaire magnétique.

(*) Séance du 21 avril 1958.

(1) B. S. Djelepov et L. K. Peker, *Schémas de désexcitation des isotopes radioactifs*, Académie des Sciences de l'U. R. S. S., Moscou, 1957.

(2) R. Nathans et J. Halpern, *Phys. Rev.*, 92, 1953, p. 207.

(3) R. Basile et M. Gusakow, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 588.

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Interactions indirectes entre les spins de* ^{14}N *et* ^{1}H *dans les champs magnétiques très faibles.* Note (*) de MM. **Jean-Michel Rocard** et **Peter J. Frank**, transmise par M. Louis Néel.

Dans une molécule comportant, par exemple, deux noyaux différents *a* et *b* de spin I_a et I_b, si l'on observe la résonance du noyau *a*, on doit s'attendre, en première approximation, à obtenir un spectre de $2I_b+1$ raies à cause des $2I_b+1$ orientations possibles du spin I_b. Gutowsky, Mc. Call et Slichter (1) ont montré que l'écart entre chaque composante de ce spectre est constant et indépendant du champ magnétique appliqué H_0. Des expériences, entreprises dans ce domaine et avec des champs H_0 compris entre 10 000 et 0,5 Oe ont confirmé cette théorie. Cette Note a pour but de signaler l'intérêt des champs magnétiques très faibles pour l'étude des interactions indirectes N—H. Nos expériences ont été effectuées avec un spectromètre à 8,4 kHz sans modulation basse fréquence (2), ce qui correspond à un champ statique H_0 de 2 Oe pour la résonance du proton dans l'eau. Pour cette valeur de H_0, signalons que les effets dus au déplacement chimique sont négligeables et qu'il ne sera question

ici que des couplages entre les noyaux ^{14}N et ^{1}H par l'intermédiaire des couches électroniques. Dans nos expériences, la résonance observée est celle du proton; le spin de ^{14}N étant égal à 1, le spectre d'une famille de protons

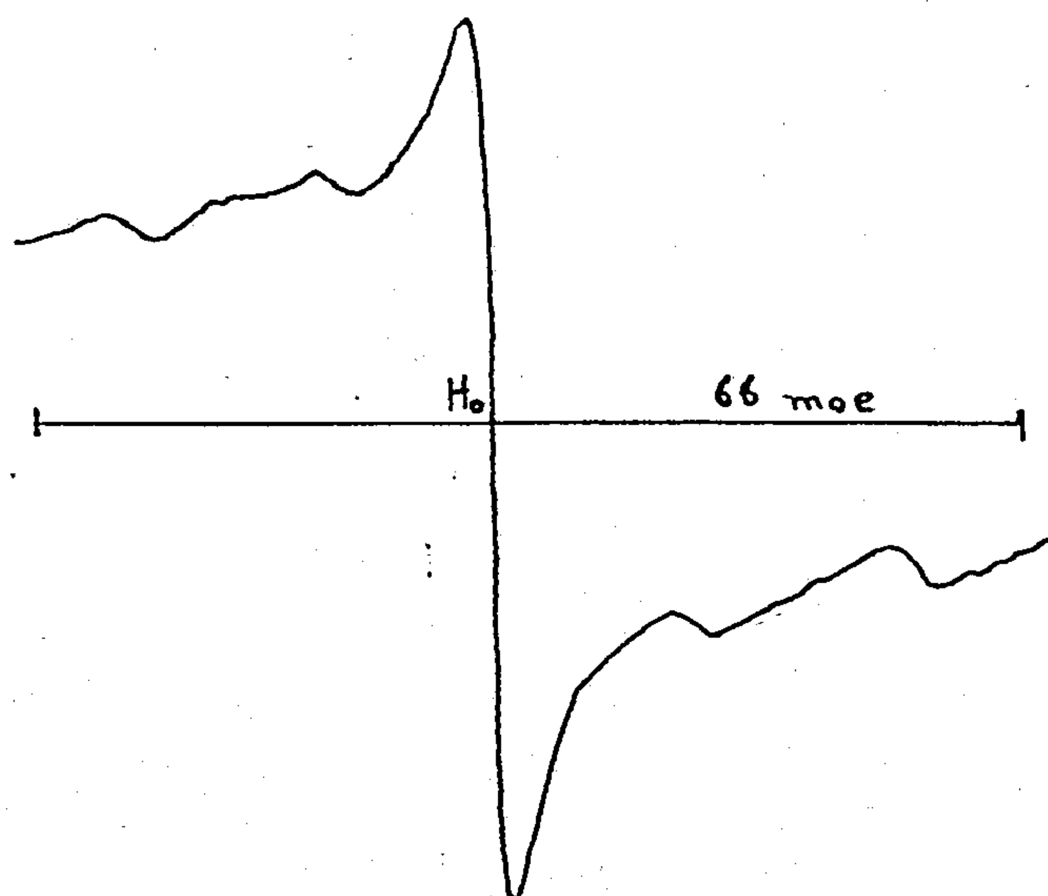


Fig. 1. — Signaux de dispersion des protons dans $CH_3NH_3^+ + Cl^- + H_2O$.

équivalents liés à ^{14}N est donc de trois raies dont l'écart entre les raies extrêmes est indiqué dans le tableau I, tableau qui résume l'ensemble de nos résultats expérimentaux.

TABLEAU I.

Solutions.	pH.	Spectre observé.	Écart total des triplets ($H_0 = 2$ Oe).
$NH_4NO_3 + H_2O$	6	Singlet	–
$NH_4NO_3 + HNO_3 + H_2O$	1	Triplet	25 mOe
$(NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4 + H_2O$	1	»	25 »
$NH_4Cl + HCl + H_2O$	1	»	25 »
CH_3NO_2	–	»	105 »
$CH_3NH_2 + HCl + H_2O$	1	Deux triplets (*)	25 mOe 53 mOe
$OHNH_2 + HCl + H_2O$	1	» » (*)	25 » 45 »
$CO(NH_2)_2 + HCl + H_2O$	1	» » (*)	10 » 25 »
$C_6H_5NH_2 + HCl + H_2O$	1	Trois triplets (*)	9,5 mOe 25 mOe 35 mOe
$C_6H_5NO_2$	–	» » (*)	18 » 39 » 68 »
$NH_4HF_2 + H_2O$	1	Deux triplets (*)	18 mOe 42 mOe

(*) Quand il y a plusieurs triplets, la raie centrale est commune.

Toutes ces mesures ont été effectuées à au moins 10 % près.

Interprétation. — Grunwald, Lœwenstein et Meiboom ([3]) ont fait une étude des échanges protoniques en fonction de l'acidité des solutions aqueuses de CH_3NH_2. Aux champs élevés ($H_0 = 7430$ Oe) et pour une solution $CH_3NH_3^+ + Cl^-$ très acide (pH 1), ils ont trouvé le spectre de résonance

suivant : d'une part, trois raies larges pour les protons du groupement NH_3, triplet dû à l'interaction indirecte avec ^{14}N; d'autre part, quatre raies fines pour les protons du groupement CH_3, quadruplet dû à l'interaction indirecte avec les protons de NH_3. Les centres du quadruplet et du triplet sont séparés l'un de l'autre et placés différemment par rapport à la raie de l'eau à cause du déplacement chimique. Enfin à cause du spin de ^{14}N, chaque raie du quadruplet devrait se décomposer en trois composantes d'égale amplitude.

Or le spectre que nous avons obtenu dans les champs faibles avec le même produit (*fig.* 1) présente cinq raies : la raie centrale correspond à la résonance des protons de l'eau de solution; les raies latérales intérieures (écart 25 mOe) correspondent à la résonance des protons de NH_3; et enfin les raies latérales extérieures (écart 53 mOe), semble-t-il, correspondent à la résonance des protons de CH_3. Pourtant la théorie ferait prévoir pour la liaison N—C—H un écart plus faible que pour la liaison directe N—H.

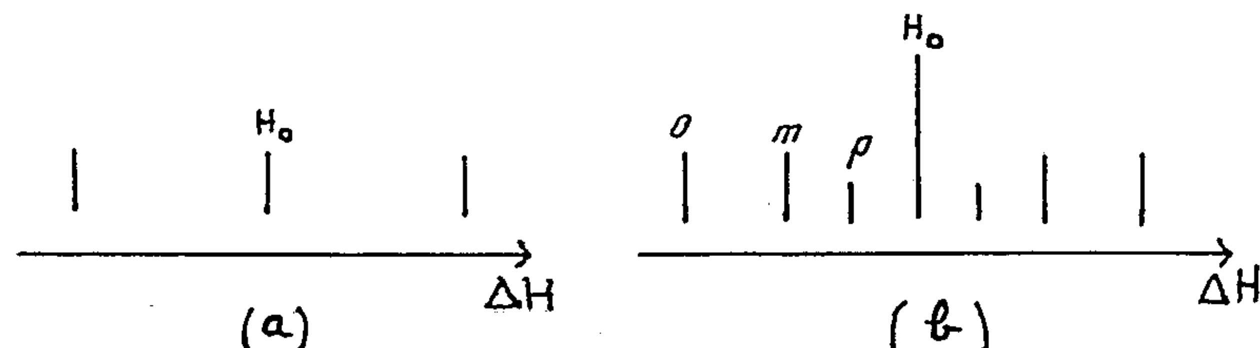


Fig. 2. — Spectres des protons dans le nitrométhane (*a*) et dans le nitrobenzène (*b*) (interactions indirectes N...H).

Aussi, pour supprimer une sorte des liaisons N...H, avons-nous choisi des molécules comportant des atomes N et H mais non liés directement : les molécules du nitrométhane et du nitrobenzène présentent cette particularité. Dans CH_3NO_2, les 3H de CH_3 sont équivalents et le spectre de résonance doit se présenter comme l'indique la figure 2(*a*). Dans $C_6H_5NO_2$, le cycle benzénique introduit trois familles de H équivalents et le spectre de résonance (si l'on ne tient compte que des interactions indirectes N...H) est plus compliqué comme l'indique la figure 2(*b*). Dans ces deux derniers cas, l'expérience a confirmé les prévisions théoriques : pourtant, les écarts trouvés semblent grands pour ces interactions N...H par l'intermédiaire des atomes de carbone. D'autre part, dans le cas de $C_6H_5NO_2$, une autre explication du spectre trouvé peut être fournie par les interactions indirectes H—H ([4]). Holm ([6]) a montré que les spectres du nitrobenzène obtenus aux champs élevés ([5]) sont compliqués et ne sont pas comp ètement analysés.

Les mêmes problèmes se posent pour la molécule de $C_6H_5NH_2$; nous n'avons détecté, dans ce cas, qu'un spectre de sept raies alors que, si on le compare à celui de $C_6H_5NO_2$, on devrait s'attendre à en détecter neuf (compte tenu des protons liés directement à N). Cela est probablement attribuable au degré limité de résolution de notre spectromètre.

Dans le cas de l'urée $CO(NH_2)_2$ en solution acide, les écarts trouvés : 25 mOe pour la liaison directe NH et 10 mOe pour la liaison N—C—N—H sont relativement plausibles. Le cas de $OHNH_2$ est semblable à celui de CH_3NH_2.

Les résultats trouvés pour les sels d'ammonium concordent avec ceux trouvés dans les champs forts (3) et (7). La molécule de NH_4HF_2 est un cas particulier, deux effets pouvant intervenir. D'une part il doit exister une interaction indirecte entre H et les 2 F de HF_2^-, d'autre part la liaison hydrogène peut affecter les couplages indirects. Il faudrait, pour résoudre le problème, faire une étude des résonances de H et F en fonction de la concentration des solutions. Nous espérons améliorer suffisamment la sensibilité de notre spectromètre pour faire cette étude.

(*) Séance du 21 avril 1958.

(1) H. S. Gutowsky, D. W. Mc Call et C. P. Slichter, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 279.
(2) J. M. Rocard, *Arch. des Sc.*, 377, 1957, p. 10.
(3) E. Grunwald, A. Loewenstein et S. Meiboom, *J. Chem. Phys.*, 27, 1957, p. 630.
(4) G. A. Williams, *Thèse*, Université d'Illinois, 1956.
(5) P. L. Corio et B. P. Dailey, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 3043.
(6) C. H. Holm, Communication privée à G. A. Williams.
(7) R. A. Ogg, *Disc. Faraday Soc.*, 17, 1954, p. 215.

(*Laboratoire de spectroscopie hertzienne; Université de Genève.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *La dépolarisation par les différentes variétés de bioxyde de manganèse.* Note (*) de M. **Jean Brenet**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'évolution différente soit des variétés α et γ MnO_2, soit de β MnO_2 conduit à deux types de mécanismes de dépolarisation. Pour les premières interviennent la semi-conductibilité et la diffusion des protons dans le réseau, et pour la seconde, la diffusion des ions Mn^{2+} superficiels.

Dans les cellules électrochimiques étudiées les phénomènes de polarisation sont essentiellement cathodiques. Nos résultats expérimentaux (1) montrent que α et γ MnO_2 évoluent différemment de la variété stœchiométrique β MnO_2. Par ailleurs (2), le processus d'établissement du potentiel d'électrode de α et γ MnO_2 d'une part, de β MnO_2 d'autre part, sont également très différents. De plus, les valeurs des potentiels, tant de α et γ MnO_2 que de β MnO_2, excluent la possibilité de décharge des cations. Enfin, les deux variétés actives α et γ possèdent des propriétés semi-conductrices (3) et une acidité protonique (4). Ces observations nous ont amené à envisager deux types de

mécanismes de dépolarisation. Pour les deux variétés actives, la dépolarisation résulte selon nous, des mécanismes suivants :

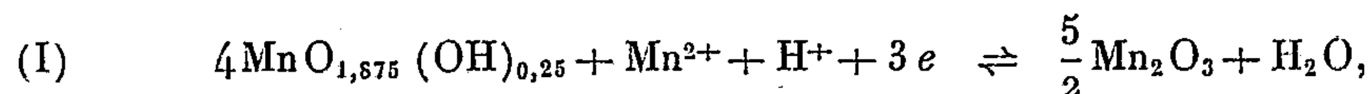
a. de l'échange des protons du bioxyde avec les cations de l'électrolyte;

b. de la diffusion des protons sous l'action du courant électrique, dans la masse du réseau cristallin imparfait;

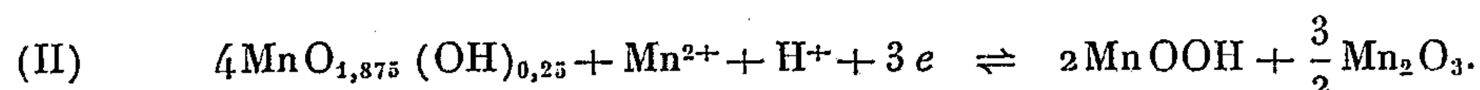
c. de la réduction d'ions Mn^{4+} en Mn^{2+} par les électrons résultant du débit de courant;

d. de la tendance à la formation d'ions Mn^{2+} comme cela semble bien avoir été mis en évidence par échanges isotopiques ([5]).

Toutefois ici les ions se forment dans la masse même du réseau et resteront dans le domaine réactionnel du dépolarisant par suite de la circulation du courant. Ces ions pourront donc participer aux réactions d'oxydoréduction cathodiques. Ces réactions sont du type (I) ou (II)



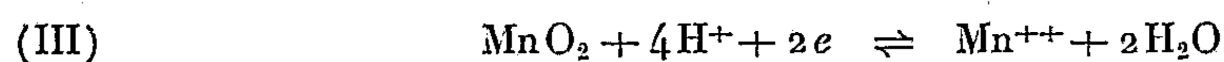
$$\text{(I)} \qquad 4MnO_{1,875}(OH)_{0,25} + Mn^{2+} + H^{+} + 3e \rightleftharpoons \frac{5}{2}Mn_2O_3 + H_2O,$$



$$\text{(II)} \qquad 4MnO_{1,875}(OH)_{0,25} + Mn^{2+} + H^{+} + 3e \rightleftharpoons 2MnOOH + \frac{3}{2}Mn_2O_3.$$

Ces dernières peuvent être évidemment généralisées suivant les formules de chaque échantillon de bioxyde actif utilisé. La réduction d'ions Mn^{4+} à Mn^{2+} entraînera la formation de nouveaux groupes acidiques OH. La neutralité électrique du réseau sera conservée et permettra le renouvellement des processus *a*, *b*, *c*, *d*. Comme les réactions (I) ou (II) justifient par ailleurs les potentiels d'électrodes observés, on peut, sur ces bases, faire la cinétique de ces réactions, et évaluer l'irréversibilité à partir de la surtension d'oxydoréduction. Enfin on interprète le fait essentiel ([3]) que la polarisation est indépendante des cations mis dans l'électrolyte, comme d'ailleurs la valeur du potentiel électrochimique à l'équilibre. De plus l'activité du dépolarisant est sans doute en relation, d'une part avec la largeur de la bande interdite [les variétés α et γMnO^2 étant des semi-conducteurs ([3]) probablement du type *p* avec défauts en ions Mn^{4+}], et d'autre part avec la vitesse de diffusion des protons dans le réseau cristallin. La vitesse de diffusion influencera par ailleurs la grandeur de la surtension des réactions d'oxydoréduction (I) ou (II).

Dans le cas de βMnO_2 dont le réseau est compact et stœchiométrique, la dépolarisation sera conditionnée par la tendance des ions Mn^{2+} à passer en solution à partir des faces des cristallites en contact avec l'électrolyte. Pour la même raison d'électroneutralité du réseau, il en résulte la formation des groupements acidiques OH qui permettront alors ultérieurement une chimisorption des cations de l'électrolyte. De plus, l'expérience montre que la réaction d'oxydoréduction est ici :



$$\text{(III)} \qquad MnO_2 + 4H^{+} + 2e \rightleftharpoons Mn^{++} + 2H_2O$$

qui justifie également la valeur du potentiel d'électrode mesuré à l'équilibre. La cinétique de cette réaction permet d'interpréter alors au cours du débit de courant de la cellule, la formation progressive du composé MnOOH et la disparition progressive de $MnO_2\beta$ conformément aux résultats expérimentaux ([4]). Dans ces conditions l'activité non nulle de βMnO_2 est donc due à un processus totalement différent de celui relatif à α ou γMnO_2. La variété β ne paraissant pas posséder, en effet, de propriété semi-conductrice ([3]), la cinétique de la dépolarisation est surtout liée au processus d'échange entre dépolarisant et électrolyte qui règle alors la vitesse de formation des groupes acidiques OH. Cette vitesse est nécessairement lente en raison de l'état stœchiométrique et bien cristallisé de βMnO_2.

Ainsi nous pensons avoir relié les facteurs d'activités des diverses variétés de bioxyde de manganèse à des grandeurs physicochimiques, ce qui n'était pas possible dans les vues antérieures. Ces dernières en effet n'envisageaient qu'un seul processus de dépolarisation, ne tenant aucun compte des caractères propres aux différentes variétés cristallographiques. Nous avons mis en évidence que la dépolarisation n'est pas liée à des seuls mécanismes chimiques réactionnels classiques. Il existe également des processus physicochimiques d'échanges d'ions et de diffusions soit dans la masse des réseaux (α et γMnO_2) soit aux interfaces solides-électrolyte (βMnO_2).

Enfin, les réactions (I), (II) et (III) permettent de faire un bilan énergétique en bon accord avec l'expérience pour chacun des processus réactionnels envisagés.

(*) Séance du 21 avril 1958.

([1]) J.-P. BRENET, *Com. Inter. Therm. Cin. Electrochem.*, Madrid, 1956 (sous presse) (Butterworth, London).

([2]) J.-P. GABANO et J.-P. BRENET, *Z. Electrochem.* (sous presse).

([3]) J.-P. BRENET et R. DECLERCK, 3e *Réun. Inter. Réact. Solides*, Madrid, 1956 (sous presse).

([4]) J.-P. BRENET, J.-P. GABANO et L. SEIGNEURIN, *I. U. P. A. C.*, Paris, 1957 (sous presse).

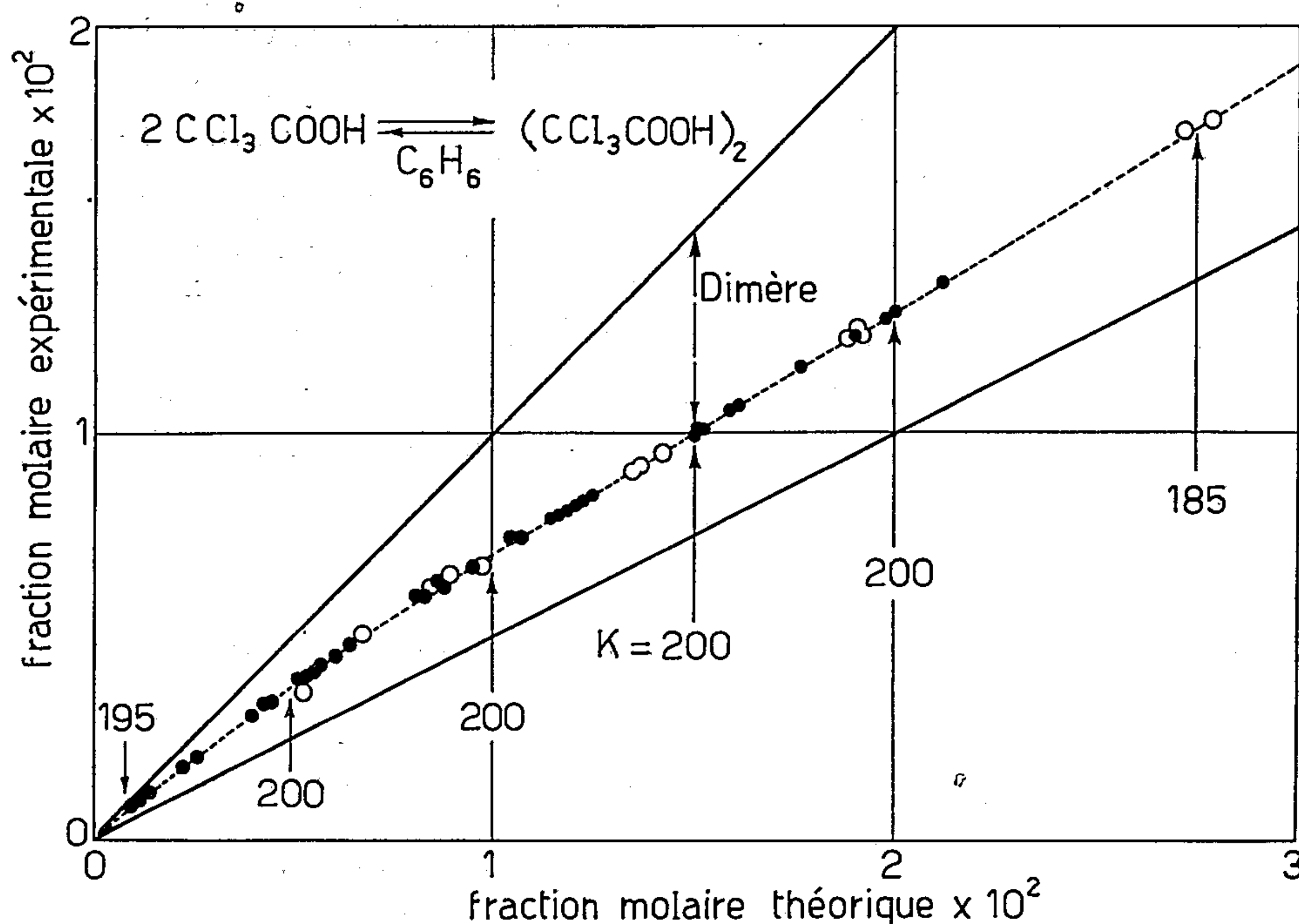
([5]) W. FEITKNECHT et W. BUSER, *Z. Electrochem.*, 8, 1956, p. 789.

CHIMIE PHYSIQUE. — *La mise en évidence d'associations moléculaires par mesures cryoscopiques et cinétiques.* Note (*) de MM. **JEAN LE PAGE** et **JOSEPH-CHARLES JUNGERS**, transmise par M. Paul Pascal.

Les mesures cryoscopiques effectuées sur l'acide trichloracétique en solution benzénique permettent d'en préciser le degré de dimérisation; les expériences cinétiques réalisées, dans les mêmes conditions, sur la chloration du *p*-xylène s'interprètent en attribuant aux dimères l'activité catalytique de l'acide dans la chloration des hydrocarbures aromatiques.

Dans un travail récent ([1]) on a montré que, dans la chloration des hydrocarbures aromatiques, l'acide chlorhydrique et l'acide trichloracétique exercent un effet catalytique qui s'accroît avec la concentration de ces substances suivant un ordre supérieur à un. Cette observation, difficilement conciliable avec l'hypothèse, généralement adoptée dans les ouvrages modernes, d'une dissociation en ions, suggère au contraire que l'action catalytique est due à des complexes moléculaires.

Pour justifier cette présomption, nous avons étudié, d'une part, les effets cryoscopiques de l'acide trichloracétique dans le benzène et, d'autre part, son action catalytique dans la chloration du *p*-xylène qui présente une réactivité convenable pour se prêter à la mesure en milieu benzénique dilué.



Comme les études cryoscopiques effectuées antérieurement sur les solutions benzéniques d'acide trichloracétique ont donné lieu à contestation ([2]), ([3]), nous avons réalisé nos expériences avec un soin particulier. Dans ce but nous avons utilisé deux échantillons d'acide trichloracétique d'origines différentes dont l'un fut purifié par quatre cristallisations successives dans le benzène rigoureusement anhydre (F 59,2° C); les mesures cryoscopiques ont été effectuées suivant la méthode de Beckmann et contrôlées par la méthode de Nernst.

Les résultats sont présentés dans la figure qui exprime la fraction

molaire effective, telle qu'on la déduit de l'abaissement du point de fusion, en fonction de la fraction molaire que présenterait l'acide trichloracétique sous forme monomère. Les points noirs correspondent aux résultats obtenus par la méthode courante sur plusieurs échantillons de benzène auxquels on ajoutait des quantités croissantes d'acide trichloracétique de l'un ou de l'autre lot. Les points clairs ont été obtenus en contrôlant la concentration de la solution par titrage sur prises prélevées lorsque les deux phases de ces mélanges étaient en équilibre; en remplaçant successivement les quantités soustraites par du benzène pur, on pouvait parcourir le domaine des concentrations dans le sens décroissant. On voit que les résultats obtenus par les deux méthodes sur les divers échantillons concordent de manière très satisfaisante.

En admettant que la réduction de la fraction molaire est due à une dimérisation, on trouve une constante d'équilibre qui se maintient dans tout le domaine de concentration étudié; traduite en fraction molaire elle est de $2{,}0.10^2$. La fraction molaire du dimère est donnée en première approximation par l'écart entre la diagonale et la courbe expérimentale.

Les mesures cinétiques ont été effectuées dans les mêmes conditions de température et de concentration en acide. Pour maintenir la constante diélectrique du milieu à sa valeur d'une expérience à l'autre, on ajoutait au benzène, outre l'acide trichloracétique et les réactifs, une quantité appropriée de monochlorbenzène.

Les résultats d'une expérience caractéristique sont présentés dans le tableau I. La constante de vitesse, calculée en adoptant un ordre 1 et pour le chlore et pour le xylène, se maintient de manière satisfaisante jusqu'en fin de réaction; elle reste fonction encore de la concentration en acide trichloracétique.

TABLEAU I.

Chloration du p-xylène (p-X) catalysée par l'acide trichloracétique.
Solvant : $C_6H_6 + CCl_3COOH$ (0,165 mol.l⁻¹) $+ C_6H_5Cl$ (10 cm³.l⁻¹).
k_2 en mol⁻¹.l.mn⁻¹; T = 5,5° C.

t (mn)...	1.	14,5.	30.	45.	65.	95.	125.
$[Cl_2]$ en mol.l⁻¹ ...	0,0643	0,0530	0,0430	0,0349	0,0268	0,0178	0,0124
$[p\text{-X}]$ en mol.l⁻¹ ...	0,244	0,232	0,222	0,214	0,206	0,195	0,189
$10^2.k_2$	–	6,10	6,0	6,4	6,2	6,25	6,3

Les résultats de huit expériences indépendantes sont groupées dans le tableau II; les valeurs qu'on obtient pour la constante d'ordre 2 figurent dans la première colonne; la constante d'ordre 3 qu'on déduit en la rapportant à la concentration analytique en acide trichloracétique (colonne 3) présente une dérive très importante (colonne 5). Par contre, lorsqu'on divise la constante d'ordre 2 par la concentration en dimère,

telle qu'on la déduit des mesures cryoscopiques (colonne 4), on obtient effectivement une constante qui se maintient dans tout le domaine couvert par les mesures (colonne 6).

TABLEAU II.

Constante catalytique de l'acide trichloracétique.

$10^2.k_2$ $(\mathrm{mol^{-1}.l.mn^{-1}})_4$	$[C_6H_5Cl]$ $(\mathrm{cm^3.l^{-1}})$.	$[CCl_3COOH]$ $(\mathrm{mol.l^{-1}})$.	$[(CCl_3COOH)_2]$ $(\mathrm{mol.l^{-1}})$.	$\frac{k_2.10^3}{[CCl_3COOH]}$.	$\frac{k_2.10^2}{[(CCl_3COOH)_2]}$.
0,515	20	0,025	0,0045	2,06	1,15
1,84	18	0,0625	0,0160	2,95	1,15
2,93	16	0,084	0,0238	3,50	1,23
4,50	14	0,124	0,0385	3,63	1,17
6,25	10	0,165	0,0540	3,79	1,16
8,60	7	0,212	0,0735	4,07	1,17
9,35	6	0,220	0,0767	4,25	1,22
17,6	0	0,370	0,140	4,76	1,25

Ces conclusions se trouvent confirmées par les expériences effectuées avec le *m*-xylène comme réactif, et avec l'acide dichloracétique comme catalyseur.

Les résultats semblent bien indiquer que l'effet catalytique de ces acides est dû à leur dimère; si le monomère présente une activité propre, elle ne peut excéder quelques pour-cent de celle du dimère.

Ces considérations pourraient fournir aussi l'explication de certaines actions spécifiques qui ont été observées dans les diverses chlorations étudiées jusqu'ici (1), (4), et, en particulier, de l'inhibition marquée que l'acide acétique exerce sur l'action catalytique de l'acide trichloracétique; dans ce cas, le premier, dont le caractère basique est déjà assez marqué, fournirait avec le second un dimère mixte dont l'activité est faible ou même nulle.

(*) Séance du 21 avril 1958.

(1) P. SCHONKEN, J. LE PAGE et J. C. JUNGERS, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 1394.
(2) R. P. BELL et M. H. ARNOLD, *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 1432.
(3) R. J. W. LEFÈVRE et H. VINE, *J. Chem. Soc.*, 1938, p. 1795.
(4) H. VAN LOOY et J. C. JUNGERS, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 922.

(Laboratoire de Chimie physique, Université de Louvain, Belgique.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur une méthode radioélectrique de détermination de la polarisation atomique.* Note (*) de M. **JEAN-FRANÇOIS RÉGNIER**, transmise par M. Paul Pascal.

La polarisation atomique (P_a) des gaz CH_4, C_2H_6, CO_2 est déterminée par une technique radioélectrique. L'aspect essentiel de la méthode réside dans l'étalonnage des capacités, à l'aide d'Argon pour lequel $\varepsilon = n_\infty^2$. La sensibilité obtenue a permis de dégager le rôle de l'effet thermique qui accompagne le remplissage et l'évacuation de la cellule. La précision des mesures de P_a est de 5 % pour CH_4 et de 0,5 % pour CO_2.

Pour un gaz formé de molécules hétéronucléaires non polaires, la polarisation atomique s'exprime par la relation

$$P_a = \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 2}\right)\frac{M}{d}.$$

où ε est la constante diélectrique mesurée dans le domaine des fréquences radioélectriques ; n_∞ l'indice de réfraction mesuré dans l'ultraviolet et le visible et extrapolé pour une longueur d'onde infinie par une formule de dispersion. Cette relation résulte de l'hypothèse que la déformation du squelette moléculaire sous l'action du champ électrique (polarisation atomique), n'influence pas la polarisabilité du nuage formé par les électrons de la molécule (polarisation électronique). Pour les gaz très peu réfringents, on a très sensiblement :

$$P_a = \frac{\varepsilon - n_\infty^2}{3}\frac{M}{d}.$$

L'erreur absolue sur P_a est la somme de deux termes : l'erreur absolue sur n_∞^2 égale $2\Delta n_\infty$ soit dans les meilleures conditions : 2.10^{-8}, et l'erreur sur la mesure de ε, qui est beaucoup plus importante. De plus, toutes les mesures de P_a effectuées jusqu'ici par cette méthode ont été faites sur des échantillons de gaz différents et dans des conditions thermodynamiques différentes. Certains auteurs trouvent par exemple pour l'argon, une polarisation atomique non nulle et qui plus est négative.

La méthode utilisée pour mesurer ε est dérivée de celle de Watson [1], c'est-à-dire de la méthode du double battement.

Un oscillateur à quartz de référence (100 kc $\pm 10^{-8}$) fournit après multiplication une fréquence de 1 Mc. Un oscillateur à fréquence variable particulièrement étudié et thermostaté (fréquence 1,2 Mc $\pm 10^{-7}$) contient une cellule condensateur dans laquelle on introduit le gaz. Cette cellule est en communication permanente avec l'un des tubes d'un interféromètre de Mascart [2]. Les fréquences de ces deux oscillateurs sont mélangées (battement 200 kc) et comparées à la porteuse de Droitwich (fréquence 200 kc $\pm 10^{-8}$) par modulation du Wehnelt d'un tube cathodique. Pour éviter les étalonnages de capacités et de selfs parasites, l'appareil a été étalonné directement en valeur de constante diélectrique au moyen d'un gaz monoatomique, l'argon, pour lequel $\varepsilon = n_\infty^2$. La cellule étant remplie d'argon à la pression p et à la température T, on mesure simultanément n et la dispersion d'où n_∞^2 et ε_A (ε_{argon}). La fréquence de l'oscillateur variable qui était f_0 est devenue $f = f_0 - \Delta f$. On repère cette nouvelle fréquence f. On enlève l'argon ; la fréquence redevient f_0. On remplace l'argon par le gaz dont on veut mesurer P_a. Il faut en introduire p' cm pour retrouver la fréquence f à la température T. Donc p' cm de gaz ont même constante diélectrique que p cm d'argon. Si les gaz sont parfaits, si la température n'a pas changé et si ε^0 représente la constante diélectrique dans l'état

normal, les p cm d'argon à T° auront une constante diélectrique :

$$\varepsilon_A - 1 = (\varepsilon_A^0 - 1)\frac{p}{76}\frac{273}{T}.$$

De même, les p' cm de gaz auront une constante diélectrique :

$$\varepsilon - 1 = (\varepsilon^0 - 1)\frac{p'}{76}\frac{273}{T}$$

comme la fréquence est redevenue la même : $\varepsilon_A - 1 = \varepsilon - 1$, d'où

$$\varepsilon_0 - 1 = (\varepsilon_A^0 - 1)\frac{p}{p'} = (n_\infty^2 - 1)\frac{p}{p'}$$

et

$$P_a = \left[(n_\infty^2 - 1)\frac{p}{p'} - (n'^2_\infty - 1)\right]\frac{M}{d}$$

si n'_∞ est l'indice du gaz étudié extrapolé pour une longueur d'onde infinie. C'est la relation qui a été utilisée. Lors des mesures, nous avons mis en évidence que l'effet thermique qui accompagnait l'introduction de gaz et son évacuation de la cellule condensateur était suffisant pour perturber les mesures par suite des contractions et dilatations successives des armatures du condensateur. Celui-ci, modifié et reconstruit en invar, a permis d'obtenir des résultats cohérents. Voici un tableau résumant les résultats obtenus et les comparant à ceux déterminés par d'autres auteurs.

Gaz.	$(P_a)^{25}_{760}$.	$\frac{\Delta P_a}{P_a}$.	P_e.	P_a (3) infrarouge absorption.	P_a Watson
CH_4	0,080 ± 0,004	5 %	6,4999	0,091	0,08
C_2H_6	0,090 ± 0,004	4,5 %	11,0775	0,14	0,09
CO_2	0,817 ± 0,004	0,5 %	6,5320	0,68	0,81

(*) Séance du 21 avril 1958.

(1) WATSON, *Proc. Roy. Soc.*, A 117, 1927, p. 43; A 132, 1931, p. 569; A 143, 1934, p. 558.

(2) MASCART, *An. Ec. Norm. Sup.*, 6, 1877, p. 9.

(3) THORNDIKE, *J. Chem. Phys.*, 15, 1947, p. 157; 15, 1947, p. 868.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de l'orientation cristalline de la surface d'alliages fer-chrome sur la formation du profil d'équilibre aux températures élevées.* Note (*) de M. **Jean Moreau**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons signalé antérieurement avec J. Bénard que si l'on traite à haute température des alliages nickel-chrome et fer-chrome (1) ou des métaux purs fer et cuivre (2), il est possible de développer dans certaines

conditions d'atmosphère un type particulier de microstructure superficielle (striation). L'explication que nous avons proposée pour ce phénomène repose sur la présence à la surface d'une couche d'oxygène adsorbée chimiquement qui abaisse l'énergie libre superficielle du métal et conduit à un profil d'équilibre non spéculaire. Nous nous proposons de préciser, dans cette Note, l'influence de l'orientation de la surface du métal sur la vitesse d'édification de ce profil d'équilibre et sur ses caractéristiques cristallographiques.

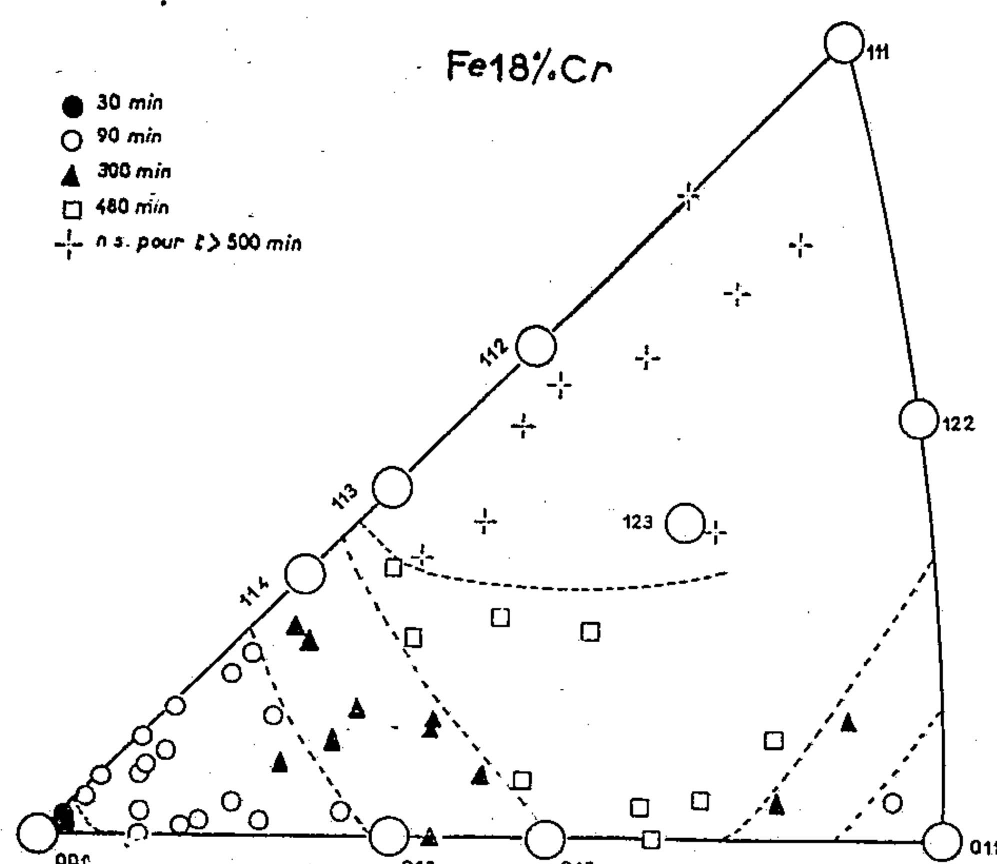


Fig. 1 *a*.

Les essais ont été réalisés sur des plaquettes d'alliages fer-chrome à 18 et 23 % de chrome, comportant plusieurs cristaux de dimensions moyennes (de 1 à quelques millimètres carrés) préalablement polies électrolytiquement et recuites à 1200° C dans l'hydrogène piégé à l'azote liquide. Ces plaquettes sont ensuite traitées à la même température dans une atmosphère d'hydrogène et de vapeur d'eau avec un rapport des pressions partielles $pH_2O/pH_2 = 1.10^{-3}$ pendant des durées croissantes.

Nous avons étudié, en premier lieu, la relation existant entre l'apparition des stries, repérée au microscope, et l'orientation cristallographique du cristal sous-jacent déterminée au moyen des rayons X par la méthode de Laue en retour. Les résultats obtenus sont résumés dans les figures 1 *a* et 1 *b*, dans lesquelles on a adopté la représentation conventionnelle des plans dans le triangle stéréographique.

Pour les deux alliages on remarque tout d'abord que la durée nécessaire à l'apparition des stries croît constamment à partir de (001) lorsqu'on se déplace sur l'axe de zone [110]; sur l'axe de zone [001] cette durée passe par un maximum pour des plans situés près de (012). Sur les diagrammes,

les lignes en traits discontinus séparent des domaines de striation isochrome.

Pour une orientation cristallographique déterminée, la vitesse de striation dépend des conditions expérimentales : température du traitement, pression partielle de la vapeur d'eau dans l'atmosphère et concentration

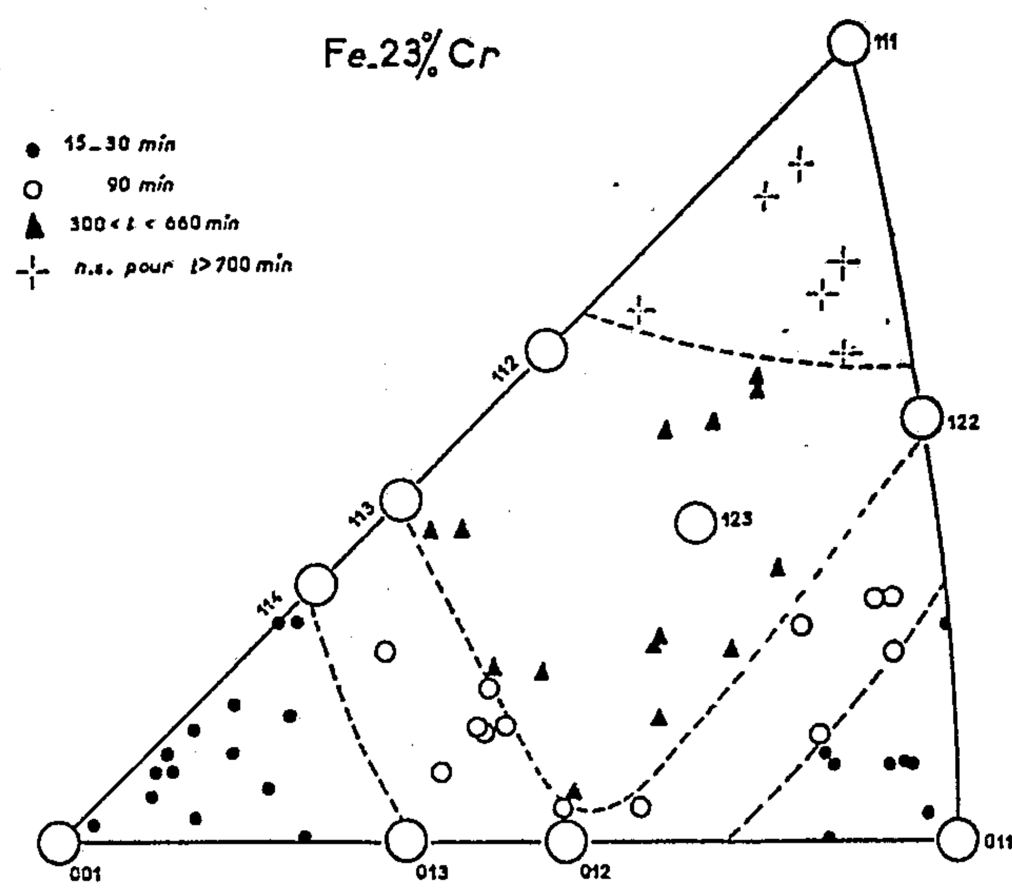


Fig. 1 *b*.

en chrome de l'alliage. Ainsi, pour un alliage de concentration en chrome donnée, la durée d'apparition des stries diminue lorsque pH_2O augmente. Pour chaque groupe de variables on obtient un diagramme analogue à ceux qui sont représentés ici, avec un décalage des lignes isochromes.

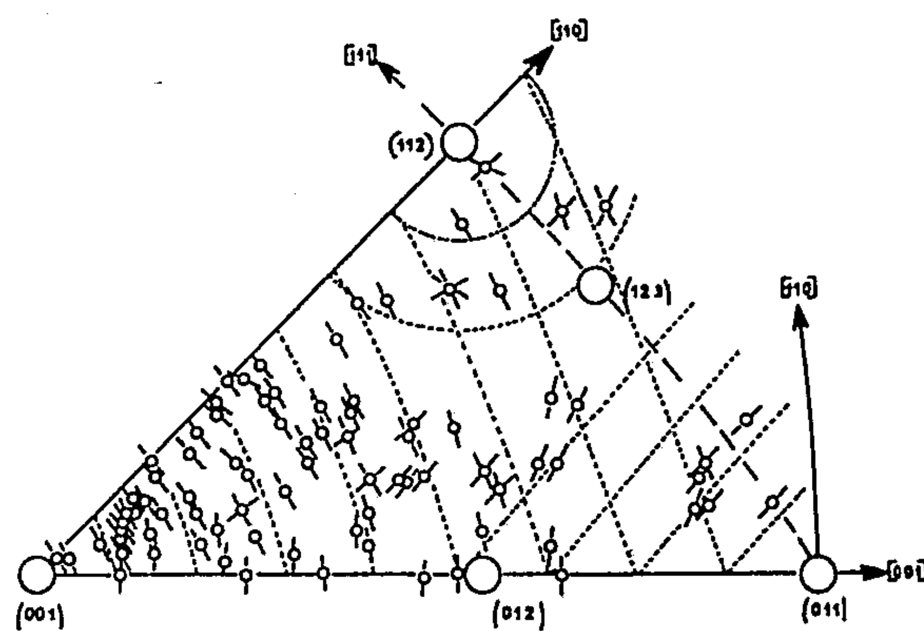


Fig. 2.

L'examen de ces diagrammes montre que même pour des durées de traitement prolongées (> 2 000 mn) et pour des pH_2O élevés, peu différents de celui correspondant à l'équilibre de réversibilité de Cr_2O_3, les faces

dont l'orientation est proche de (111) conservent leur aspect spéculaire.

Nous avons examiné, d'autre part, l'orientation des facettes qui constituent le profil d'équilibre de la surface sur un grand nombre de cristaux provenant d'alliages à teneurs variables en chrome (jusqu'à 45 % Cr), traités dans des atmosphères d'hydrogène et de vapeur d'eau convenables pendant des durées prolongées de façon à réaliser un équilibre de la surface. Pour chaque cristal, la direction des arêtes de striation repérée au microscope est reportée sur la projection stéréographique du diagramme de Laue en retour; une méthode de réflexion lumineuse permet ensuite d'évaluer à $\pm 2°$ l'angle dièdre des facettes.

L'ensemble des résultats obtenus, résumé sur le triangle de la figure 2 montre que les directions des arêtes de striation, schématisées par le signe -o-, ne correspondent pas généralement à des axes de notation simple, mais que les facettes délimitées par ces arêtes correspondent aux plans d'indices simples : (001), (011), (112) qui sont précisément les plans de densité maximum dans le système cubique centré, caractéristique de ces alliages.

Ces dernières observations sont en bon accord avec le fait que les surfaces d'orientation générale (001) et (011) demeurent spéculaires, même après des traitements prolongés, tandis que celles dont l'orientation générale est voisine des précédentes donnent très rapidement des systèmes de stries à faible dénivellation.

La difficulté croissante de provoquer la striation lorsqu'on s'écarte des orientations stables (001) et (011), et, en particulier, la permanence du caractère spéculaire de (111), relève vraisemblablement de facteurs secondaires liés à la cinétique d'édification du profil d'équilibre.

(*) Séance du 21 avril 1958.

(1) J. Bénard et J. Moreau, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1659; J. Moreau et J. Bénard, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1571; J. Moreau et J. Bénard, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1724.

(2) J. Bénard, J. Moreau et F. Grønlund, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 756.

(*Institut de Recherches de la Sidérurgie, Saint-Germain-en-Laye.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Réactions en émulsion.* Note de MM. **André Viallard** et **René Gibert**, transmise par M. Frédéric Joliot.

Dans une Note précédente (1), nous avons montré dans le cas de l'hydrolyse alcaline des esters peu solubles, que les constantes de vitesse k_1 (pour la réaction hétérogène), k_2 (pour la réaction homogène), et la solubilité y_S de l'ester

satisfont à la relation :

(1) $$k_1 = k_2 y_S.$$

Ceci sous réserve que la vitesse de dissolution soit grande devant la vitesse de réaction.

L'hypothèse d'une « réaction de surface » introduirait un terme complémentaire de « surface ». L'existence d'une telle réaction devrait donc pouvoir être mise en évidence lors du passage du milieu hétérogène au milieu homogène, c'est-à-dire au moment de la solubilisation de l'ester par réaction avec la phase aqueuse.

En l'absence de toute réaction de surface décelable à l'aide des moyens employés on observera deux régions correspondant :

a. à une réaction d'ordre 1 pour le milieu hétérogène;

b. à une réaction d'ordre 2 pour le milieu homogène.

En construisant les courbes $v/x = f(x)$ (où v désigne la vitesse de réaction et x la concentration en soude) on devra obtenir pour les deux domaines désignés ci-dessus :

a. une droite horizontale : $v/x = \text{Cte}$ ($v = k_1 x$);

b. une droite de pente k_2: $v/x = k_2 x + k_2 \Delta$;

où Δ représente l'excés de soude initial.

Cette étude cinétique de la solubilisation doit permettre, à condition de choisir convenablement les conditions initiales, de déterminer au cours d'une même expérience les paramètres k_1 et k_2. Ceux-ci devront dans tous les cas satisfaire à la relation (1).

On pourra agir de différentes façons sur k_1. Par exemple par le choix judicieux de solvants.

A. *Action des solvants de l'ester, miscibles à la phase aqueuse.* — Tous entraîneront un accroissement de y_s, mais diminuant la constante diélectrique de l'eau, diminueront la constante k_2. Deux cas seront à envisager :

a. La diminution de k_2 est compensée par l'accroissement de y_s. k_1 va augmenter;

b. La diminution de k_2 n'est pas compensée par l'accroissement trop lent de y_s. k_1 va diminuer.

Dans les deux cas, la relation (1) devra se trouver satisfaite.

B. *Action des solvants de l'ester, immiscibles à la phase aqueuse.* — y_s diminuera et corrélativement k_1 car l'ester se partage alors entre les deux phases, mais à l'avantage de la phase organique.

Résultats expérimentaux. — Ils proviennent de mesures effectuées par conductimétrie et en utilisant une méthode différentielle précise de détermination des vitesses de réaction ([2]).

Les solubilités ont été déterminées expérimentalement par deux méthodes différentes qui nous ont donné des résultats concordants.

Nous avons étudié le passage de la réaction hétérogène à la réaction homogène dans le cas d'émulsions de benzoates d'éthyle et de méthyle dans différentes solutions hydroalcooliques. Les courbes obtenues paraîtront dans une publication ultérieure. Comme prévu, les points $(x, v/x)$ se situent sur deux droites : l'une horizontale (pour x grand) l'autre de pente positive (pour x petit).

En désignant par k_1 l'ordonnée à l'origine de la première droite, par k_2 la pente de la seconde, à la précision des mesures près (quelques pour 100) la relation (1) s'est trouvée satisfaite.

Le tableau suivant donne la comparaison entre les valeurs de k_1 (k_1 expérimental) obtenues par les mesures en milieu hétérogène, et les valeurs correspondantes calculées à partir de la solubilité et de la vitesse de réaction en milieu homogène (k_1 calculé). A désigne le poids d'alcool méthylique dans 100 g de solution. L'ester émulsifié est le benzoate de méthyle, la température est de 25° C.

A...	0.	3,97.	6,00.	8,05.	10,07.
$10^3\, k_1\, (mn^{-1})$ calc..........	56,1	56,7	52,2	50,8	52,6
$10^3\, k_1\, (mn^{-1})$ exp...........	56,1	55,5	54,0	53,3	53

L'écart entre les valeurs calculées et expérimentales ne dépasse pas 5 %. Des résultats analogues ont été obtenus dans le cas de l'hydrolyse du benzoate d'éthyle en présence d'alcool éthylique.

Les différents cas prévus quant à l'action des solvants ont été retrouvés :

Accroissement de k_1 dans le cas des benzoates d'éthyle et de benzyle en présence d'alcool éthylique.

Diminution de k_1 dans le cas du benzoate de méthyle en présence d'alcool méthylique.

Diminution de k_1 dans le cas du benzoate d'éthyle en présence de benzène et du propionate de benzyle en présence de tétrachlorure de carbone.

Conclusion. — Les mesures ont vérifié quantitativement les prévisions, et en aucun cas, il ne nous a été possible de déceler une réaction de surface, dans les conditions où nous avons opéré.

(1) A. VIALLARD, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1796.
(2) A. BROCHE et R. GIBERT, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 131.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Attaque par l'eau à haute température de monocristaux d'aluminium de haute pureté.* Note (*) de MM. **JEAN HÉRENGUEL** et **PIERRE LELONG**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le travail de H. Coriou, L. Grall et J. Huré (1) avait attiré l'attention sur l'agrandissement d'éprouvettes plates polycristallines en aluminium de pureté 99,99 par attaque par l'eau au-dessus de 200 C°; ces auteurs

avaient attribué ce phénomène à l'attaque sélective des joints de grains, que nous avions nous-mêmes étudiée par ailleurs ([2]), ([3]). C. R. Phalnikar et W. M. Baldwin ([4]) avaient déjà observé de tels agrandissements sur des éprouvettes plates en zirconium soumises à l'oxydation par l'air. Plus récemment, D. Whitwham et l'un de nous avons montré que pour ce métal on n'observait aucune attaque intergranulaire, et que l'agrandissement était dû au fluage de l'âme métallique, sous l'action de contraintes tangentielles à l'interface métal-oxyde, résultant elles-mêmes de l'augmentation de volume pendant l'oxydation ([5]).



Fig. 1. — « Réticulage » mis en évidence par action de l'eau à 270° C pendant 10 h sur un monocristal en aluminium A9. (G = 23.)

Nous avons poursuivi nos études sur l'aluminium, en soumettant à l'attaque des éprouvettes monocristallines en A9, et nous avons également observé avec elles le phénomène d'agrandissement variable suivant l'orientation cristalline et associé à des différences de vitesse d'attaque. Pour 10 h à 270° C, on trouve, par exemple :

Angles de la grande face du cristal par rapport aux plans {100}.	Position approximative par rapport à divers plans remarquables.	Agrandissements linéaires relatifs (%).	Épaisseur du film d'alumine formé (μ).
79-49-44°	Voisin de (331)	5	200 à 225
78-63-30°	Entre (321) et (210)	5	
70-67-31°	Entre (311), (321) et (211)	16	300 à 400
76-74-21°	Entre (311) et (511)	19	

Nous avons aussi retrouvé au cours de ces essais les deux mécanismes d'attaque déjà décrits ([2]), ([3]) : formation d'un film homogène, compact et d'épaisseur régulière d'une part, piqûres avec pénétrations assez désordonnées vers l'intérieur du métal, d'autre part.

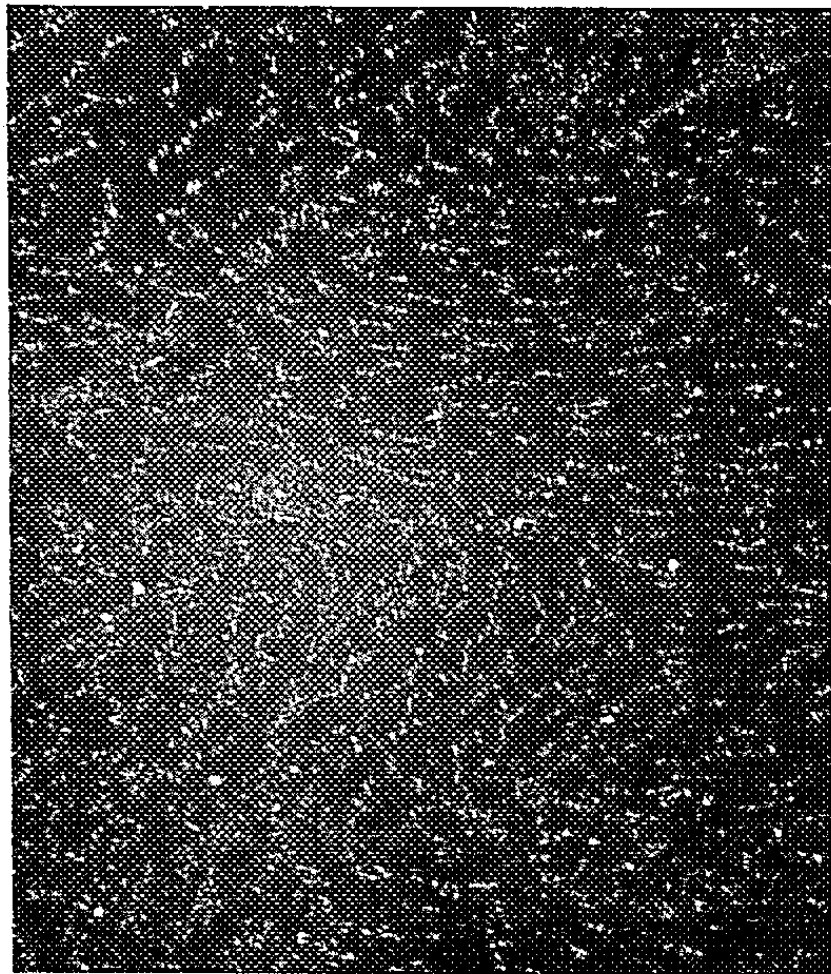


Fig. 2. — Même éprouvette que sur la figure 1. « Réticulage » mis en évidence par oxydation anodique sur la même plage, après enlèvement de la couche superficielle corrodée. (G = 23.)

L'attaque par piqûres succède à l'attaque régulière; elle débute sur un réseau (*fig.* 1) qui peut être révélé par ailleurs par une oxydation anodique et un examen en fond noir (*fig.* 2) : c'est la manifestation d'une forme ultime du « réticulage », qui rappelle la texture de solidification. Nous

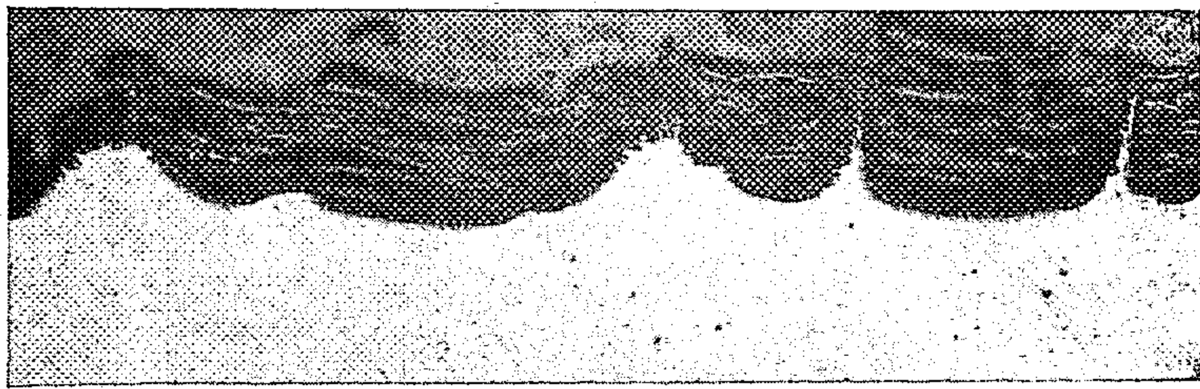


Fig. 3. — Coupe d'une éprouvette ayant subi l'action de l'eau à 220°C pendant 20 h. Corrosion en « cuvettes ». (G = 23.)

avons vu, en outre, aux endroits où les piqûres ne s'établissent pas, la formation de « cuvettes » [rappelant les ondulations de surface du zirconium ([5])]. Chaque creux est activement attaqué, l'oxyde compact

formé étant fissuré en lamelles parallèles à l'interface; chaque sommet porte, au contraire, une zone de piqûres (*fig.* 3).

Si l'attaque est poursuivie suffisamment longtemps, elle conduit toujours à la formation de cuvettes, même dans le cas où les piqûres généralisées s'étaient produites auparavant. L'agrandissement ne commence qu'avec l'apparition des piqûres et se développe en même temps qu'elles. Il se produit également dans le cas de l'attaque en cuvettes. Le rôle joué par le joint de grains dans l'agrandissement des éprouvettes polycristallines n'est donc pas essentiel.

Nous poursuivons l'étude des facteurs qui régissent les domaines d'existence et la succession des deux modes d'attaque : film compact et film avec piqûres, compte tenu de la texture d'hétérogénéité qui régit la résistance locale au fluage en surface. Lorsqu'il y a formation de cuvettes, l'attaque est constamment remise en cause par un mécanisme rappelant celui du zirconium soumis à l'action de l'eau à température élevée ([6]).

Il nous apparaît que toute augmentation de la résistance au fluage du métal peut contribuer à l'amélioration de sa tenue à la corrosion à chaud.

(*) Séance du 21 avril 1958.

(1) H. Coriou, L. Grall et J. Huré, *Rev. Métall.*, 53, 1956, p. 776.

(2) P. Lelong et Hérenguel, *Ibid.*, p. 784.

(3) J. Hérenguel et P. Lelong, Communication au 1er Congrès européen de la Corrosion, novembre 1956, Paris. A paraître dans la *Revue de l'Aluminium.* Voir aussi : *Métall*, 12 (3), 1958, 176-179.

(4) C. A. Phalnikar et W. M. Baldwin, *Amer. Soc. Test. Mat.* (*Proc.*), 51, 1951, p. 1038.

(5) D. Whitwham, J. Boghen et J. Hérenguel, *Rev. Alu.*, 32, 1957, p. 611.

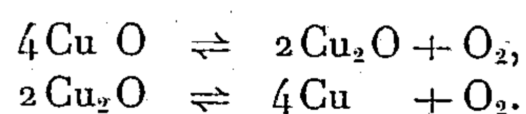
(6) J. Chirigos et D. E. Thomas, Cités par B. Lustman et F. Kerze, Jr., dans *The Metallurgy of Zirconium* (*Nat. Nuc. En. Series*, Division VII, 4, Mac Graw Hill, 1955, p. 616).

MÉTALLOGRAPHIE. — *Remarques sur quelques propriétés des oxydes de cuivre étudiés par diffraction électronique.* Note (*) de Mme **Josiane Bougnot**, MM. **Jean Marucchi** et **Nicolas Nifontoff**, transmise par M. Louis Royer.

Les auteurs décrivent quelques observations par diffraction électronique, de la décomposition, sous vide, de CuO et de Cu_2O sur divers supports.

La diffraction électronique a permis à certains auteurs ([1]) d'obtenir quelques résultats sur la formation des oxydes de cuivre. Il nous a paru intéressant de les compléter et de suivre le comportement du cuivre et de ses oxydes (Cu_2O et CuO) dans le vide du diffractographe (10^{-4}-10^{-5} mm Hg) à des températures allant de 20 à 1000° C. En parti-

culier, nous avons tenté de mettre en évidence les équilibres suivants :



$$4\,CuO \rightleftharpoons 2\,Cu_2O + O_2,$$
$$2\,Cu_2O \rightleftharpoons 4\,Cu + O_2.$$

Les expériences ont été effectuées dans un diffractographe Trüb-Taüber équipé d'un porte-échantillon chauffant et d'une caméra automatique permettant de suivre les évolutions, par enregistrement continu. Les échantillons étaient constitués, soit par des surfaces de cuivre pur polies mécaniquement, soit par des dépôts minces de cuivre obtenus par projection thermique sur divers supports : pellicules de collodion ou de mica, surfaces convenablement préparées de silice, de graphite ou de cuivre massif. Ces échantillons étaient plus ou moins oxydés à l'air. Ils étaient ensuite chauffés sous vide, dans le corps même du diffractographe et leur évolution était contrôlée par diffraction.

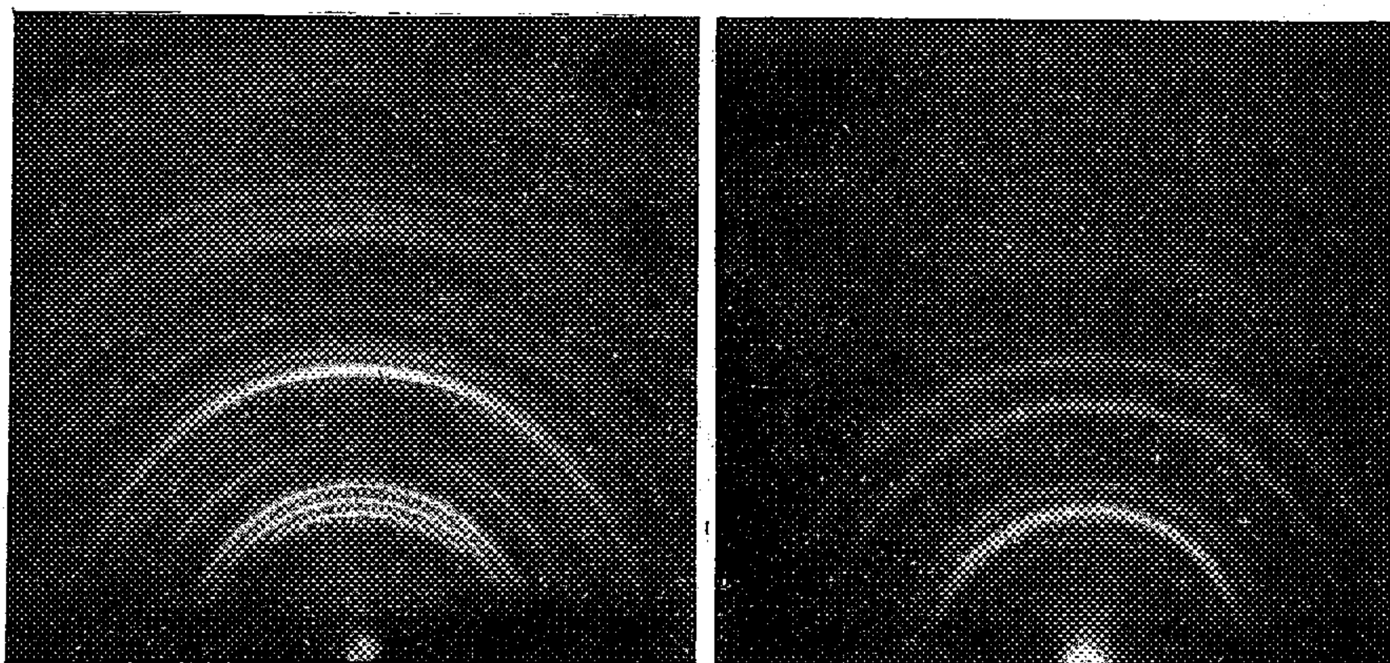


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Diagramme de CuO.
Fig. 2. — Diagramme de Cu_2O.

1. *Dissociation du* CuO. — Les échantillons, cuivre massif ou couches minces déposées sur collodion, étaient fortement oxydés à l'air de façon à obtenir du CuO (*fig.* 1). Ils étaient chauffés progressivement dans le diffractographe, ce qui permettait de constater la transformation de CuO en Cu_2O (*fig.* 2). La température mesurée était celle du porte-objet chauffant. Cette température croissant durant l'expérience, la transformation semblait débuter au voisinage de 300° C. Elle était complètement terminée vers 370° C, température évidemment variable avec la vitesse d'échauffement. Goswami et Trehan (1) avaient déjà observé, par diffraction, cette transformation à 350° à 10^{-5} mm Hg. Par ailleurs, en extrapolant des résultats obtenus par d'autres auteurs, à partir de méthodes thermodynamiques, on a les températures suivantes : 430° à 10^{-4}—340° à 10^{-5} mm Hg

d'après Chiche ([2]) et 540° à 10^{-4}—460° à 10^{-5} mm Hg d'après Hauffe ([3]).

2. *Dissociation du* Cu_2O. — On sait que cette dissociation n'a lieu qu'à des températures élevées. L'extrapolation des résultats de certains auteurs donne, dans ce cas : 940° à 10^{-4}—860° à 10^{-5} mm Hg d'après Gundermann et Hauffe ([4]) et 740° à 10^{-4}—800° à 10^{-5} mm Hg d'après Chiche ([2]). Malheureusement cette transformation est difficilement décelable par diffraction car dans les conditions de température et de pression ci-dessus, le cuivre formé risque de quitter l'échantillon par sublimation [température de sublimation ([5]) : 880° à 10^{-4}—790° à 10^{-5} mm Hg]. Nous avons pu, cependant, mettre en évidence la décomposition du Cu_2O : des paillettes de CuO oxydées à saturation ont été portées dans un creuset de silice à une température voisine de 1000° (10^{-5} mm Hg). Un important dépôt de cuivre recueilli sur une pellicule de collodion placée au-dessus du creuset a été identifié par diffraction (*fig.* 3).

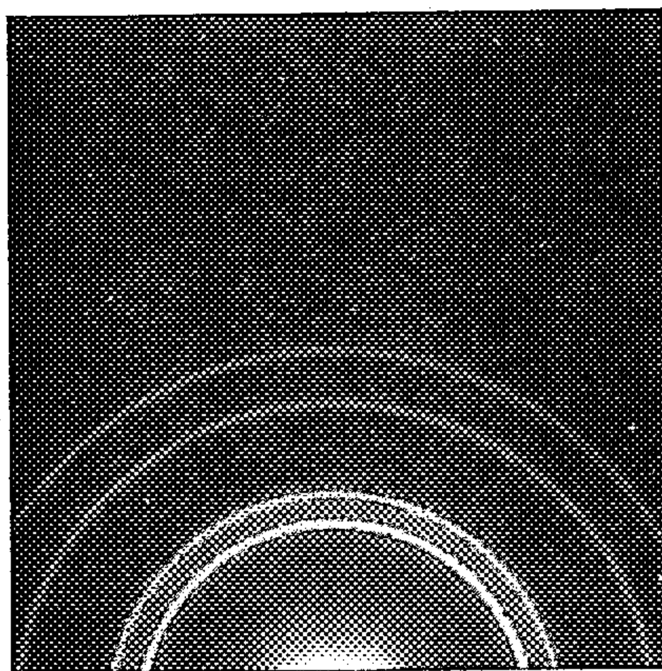


Fig. 3.



Fig. 4.

Fig. 3. — Diagramme de Cu par transmission.
Fig. 4. — Diagramme de Cu_2O et apparition de la structure cristalline du support.

Par ailleurs, nous avons chauffé dans le diffractographe à des températures allant jusqu'à 950°, des surfaces de cuivre mécaniquement polies et fortement oxydées au préalable. La structure cristalline du support [visible à l'œil nu et donnant après refroidissement un diagramme de points (*fig.* 4)] commence à apparaître vers 800°, mettant en évidence, d'une part, la diminution de l'épaisseur de la couche d'oxyde, d'autre part, la disparition de la couche de Beilby, soit par recristallisation, soit par sublimation. La surface de l'échantillon examinée au microscope optique immédiatement après le traitement thermique ne montre plus que de faibles traces d'oxydation (oxyde rouge Cu_2O), dépendant fortement de l'orientation des cristallites affleurant à la surface. L'oxydation progresse d'ailleurs rapidement à nouveau dans l'air ambiant. Pour des raisons

d'ordre technique nous n'avons pu observer de diagrammes de diffraction qu'après refroidissement des échantillons au-dessous de 700°. Ces diagrammes comportaient toujours des anneaux faibles correspondant au Cu_2O (*fig.* 4). On peut supposer que, dans les conditions de l'expérience, le Cu_2O se dissocie avant tout à l'interface métal-oxyde, où la pression d'oxygène est faible, restant éventuellement encore stable à l'interface oxyde-gaz. D'autre part, le métal se réoxyde rapidement dès l'abaissement de la température, ce qui gêne l'observation de la dissociation.

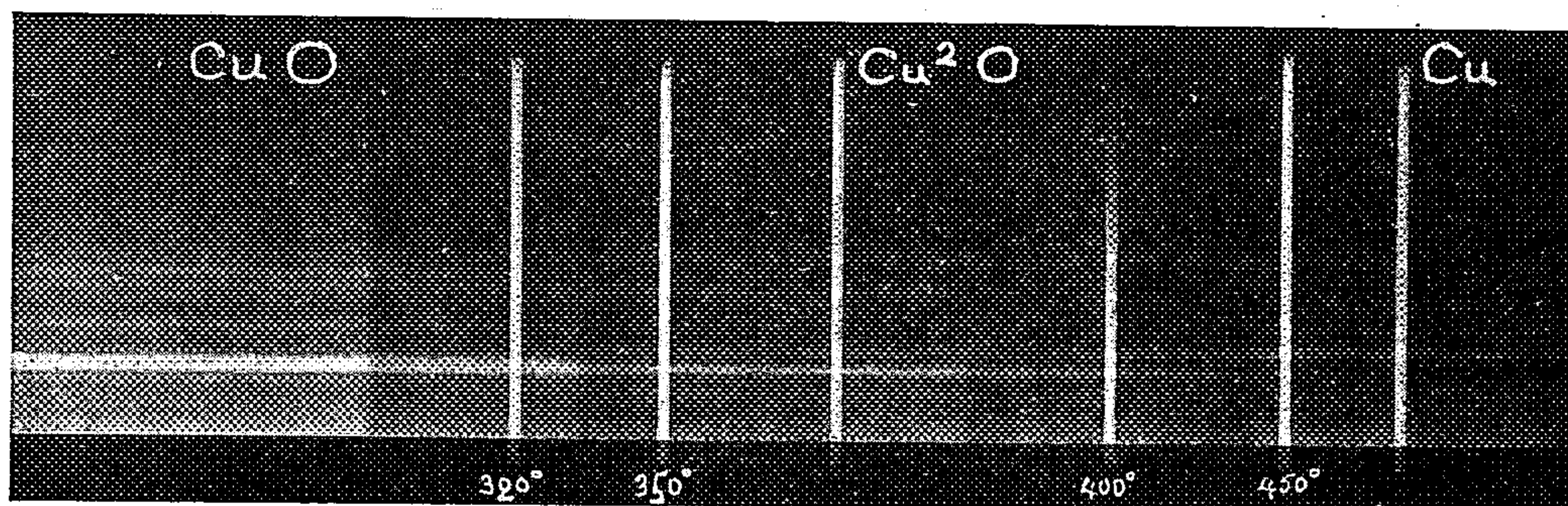


Fig. 5. — Moitié supérieure de l'enregistrement par transmission de la transformation de CuO en Cu_2O et Cu_2O en Cu sur collodion.

3. *Cuivre déposé sur film de collodion.* — Un autre phénomène a été observé en étudiant sur film de collodion une couche mince de cuivre oxydé. Nous obtenons d'abord la transformation déjà observée du CuO en Cu_2O, puis vers 400-450° une transformation complète de Cu_2O en Cu (*fig.* 5). Cette dernière transformation pourrait être due à l'action réductrice des produits de décomposition du collodion. Nous avons également observé, par réflexion, cette réduction, à température plus élevée, sur un support en graphite.

(*) Séance du 21 avril 1957.

(¹) A. Goswami et Y. N. Trehan, *Proc. Phys. Soc.*, B, 70, 1957, p. 1005; P. D. Dankov, D. V. Ignatov et N. A. Chichakov, *Études par diffraction électronique des pellicules d'oxydes* et *d'hydroxydes sur les métaux*, Moscou, 1953.

(²) P. Chiche, *Thèse*, Faculté des Sciences de Nancy, janvier 1951.

(³) Hauffe cité par G. Blankenburg et K. Kassel, *Ann. Phys.*, 10, 1952, p. 201; O. Bottger, *Ann. Phys.*, 10, 1952, p. 232.

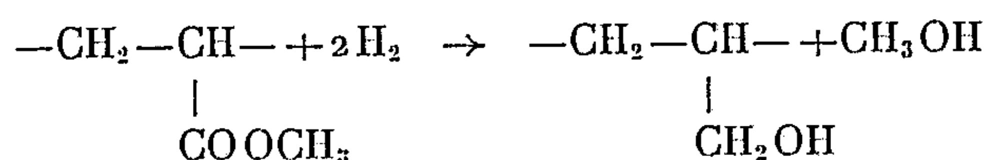
(⁴) J. Gundermann, K. Hauffe et C. Wagner, *Z. Phys. Chem.*, B, 37, 1937, p. 148.

(⁵) R. W. Miller, *Ind. Eng. Chem.*, 17, 1925, p. 34.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Préparation d'alcool polyallylique par réduction du polyacrylate de méthyle.* Note de M. **Bertrand Houel**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La méthode utilisée pour la préparation de l'alcool polyméthylallylique (¹) s'applique également à la préparation d'alcool polyallylique. Analyse du produit et de son dérivé acétylé.

Le polyacrylate de méthyle est réduit en alcool polyallylique suivant la réaction :



$$-CH_2-\underset{\displaystyle COOCH_3}{\underset{|}{CH}}- + 2H_2 \rightarrow -CH_2-\underset{\displaystyle CH_2OH}{\underset{|}{CH}}- + CH_3OH$$

La réduction est effectuée à l'aide de l'hydrure de lithium aluminium.

Préparation du polymère. — 20 g d'acrylate de méthyle sont dilués dans 250 g de benzène et polymérisés au reflux en présence de 20 mg de peroxyde de benzoyle pendant 12 h; le benzène est évaporé sous vide et le monomère résiduel chassé sous vide à 50°.

Le polymère est ensuite dissous dans 100 ml de benzène.

Réduction des fonctions ester. — 10 g d'hydrure de lithium aluminium sont dissous dans 300 ml de tétrahydrofuranne. La solution de polymère est ajoutée goutte à goutte, en agitant énergiquement, à la solution d'hydrure; l'agitation est poursuivie pendant 2 h et l'hydrolyse est ensuite effectuée par une solution d'eau à 20 % dans le tétrahydrofuranne.

Le polymère obtenu est insoluble dans le milieu; après filtration, le solide est traité par 350 ml de métacrésol chaud qui dissous le polymère.

La solution obtenue contenant les hydroxydes de lithium et d'aluminium en suspension est lavée à l'acide chlorhydrique 3 N pour éliminer les hydroxydes, puis à l'eau distillée.

L'alcool polyallylique est précipité de sa solution par l'acétone, puis lavé avec ce même corps et enfin au benzène; les dernières traces sont chassées sous vide.

L'alcool polyallylique ainsi obtenu est un solide pratiquement blanc, dur et cassant. Il est soluble dans le métacrésol et la pyridine. Il devient insoluble par chauffage prolongé, même à température modérée, vraisemblablement par éthérification réciproque des fonctions hydroxyle appartenant à des chaînes macromoléculaires voisines.

Analyse élémentaire :

	C %.	H %.	O %.
Théorique	62,04	10,41	27,55
Trouvé	62,32	9,71	27,97

Préparation du dérivé acétylé. — L'acétate de polyallyle est préparé par acétylation de l'alcool polyallylique en solution pyridinique, reprécipité par l'eau et soigneusement lavé. C'est un solide clair, plastique et légèrement collant, soluble dans l'acétone et l'alcool à chaud.

Analyse élémentaire :

	C %.	H %.	O %.
Théorique	59,98	8,05	31,97
Trouvé	59,52	7,81	32,67

Indice de saponification : théorique, 560,4; trouvé, 528.

L'acétate de polyallyle ainsi préparé est très sensible à l'hydrolyse surtout dans l'eau bouillante, avec disparition des fonctions acétate et insolubilisation, vraisemblablement à cause de l'éthérification réciproque des fonctions hydroxyles produites. La baisse de l'indice de saponification rend également compte de cette propriété particulière qui ne se manifeste pas avec l'acétate de polyméthylallyle.

Il est à remarquer que cette méthode de préparation d'alcools polyallyliques donne d'emblée des polymères répondant effectivement à la composition centésimale théorique, résultat très difficilement obtenu par les méthodes de polymérisation directes du monomère ou de ses esters (2).

Par ailleurs, les propriétés mécaniques observées permettent d'envisager des degrés de polymérisation plus importants que ceux des polymères déjà obtenus.

(1) J. Petit et B. Houel, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1427.
(2) K. Singer, *Thèse*, Paris, 1957.

(Laboratoire de Chimie macromoléculaire du C. N. R. S., Bellevue.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Les explosions de basse température de l'acétaldéhyde.* Note de Mlle **Janine Chamboux** et M. **Michel Lucquin**, présentée par M. Paul Pascal.

Nous avons établi les limites d'explosion des flammes froides des mélanges de 50 % d'acétaldéhyde dans l'oxygène. Cette morphologie est assez complexe et sans analogie avec ce qu'on connaît par ailleurs. L'existence de « pics secondaires » après la première flamme froide modifie considérablement le comportement de la seconde.

L'acétaldéhyde est probablement, parmi tous les composés organiques dont l'oxydation lente en phase gazeuse par l'oxygène moléculaire a été étudiée, celui dont le mécanisme est le mieux connu et aussi le plus simple (1), (2), (3). Il était donc intéressant de compléter ces travaux par l'étude des limites d'explosion. On sait, en effet, que l'établissement des limites d'explosion, en particulier celles de basse température, permet d'obtenir

des résultats intéressants sur le mécanisme chimique de l'oxydation. Un autre motif qui nous a poussés à entreprendre ce travail est dû au rôle important que jouent les aldéhydes comme produits intermédiaires dans l'oxydation et la combustion des hydrocarbures.

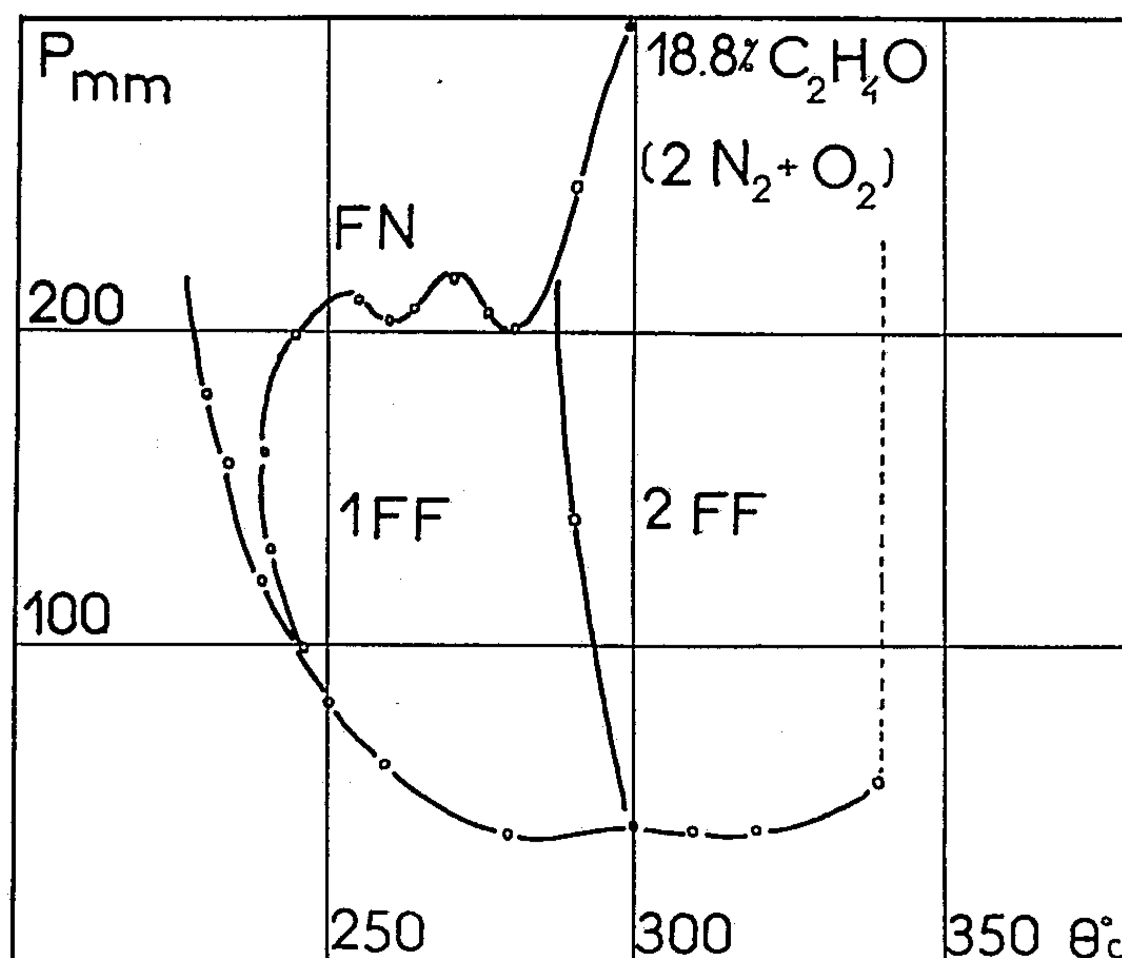


Fig. 1.

Newitt, Baxt et Kelkar ([4]) ont déjà étudié, en présence d'azote, un mélange acétaldéhyde-oxygène à 40 % d'acétaldéhyde. On constate sur leur diagramme (*fig.* 1) que l'inflammation normale (F. N.) a été faite très soigneusement, aussi avons-nous concentré notre effort sur les inflammations froides simple et multiple (F. F.). Avant de décrire l'essentiel de nos résultats nous rappellerons que l'acide peracétique est le produit intermédiaire le plus important dans l'oxydation de l'acétaldéhyde, que sa concentration passe par un maximum en fonction du temps dans la création lente ([1]) et que l'explosion de l'acétaldéhyde sous forme de flamme froide est à peu près sûrement due à la décomposition brutale de ce composé ([5]).

Nous avons établi le diagramme relatif au mélange 50 % d'acétaldéhyde dans l'oxygène (*fig.* 2). L'acétaldéhyde distillé a été conservé dans le mélange acétone-neige carbonique et le mélange gazeux acétaldéhyde-oxygène n'a jamais été stocké plus de quelques heures, temps nécessaire pour établir un ou deux points des limites. Les réactions faites en présence de vapeur de mercure ont été suivies, soit par observation visuelle, soit par enregistrement de pression. Le réacteur cylindrique en pyrex a les dimensions intérieures suivantes : longueur 10 cm, diamètre 2,4 cm.

Sur ce diagramme nous avons observé la forme curieuse de la limite de flamme normale mise en évidence par Newitt, Baxt et Kelkar ([4]). Cette flamme est probablement une inflammation de deuxième stade, mais nous n'avons pas pu jusqu'à présent l'établir avec certitude. Nous avons surtout porté notre attention sur les flammes froides et leurs limites. La limite de la première flamme froide est régulière, sans lobe apparent et il n'y aurait rien à dire à son sujet si ce n'est qu'elle est assez difficile à obtenir à des températures supérieures à 370° C.

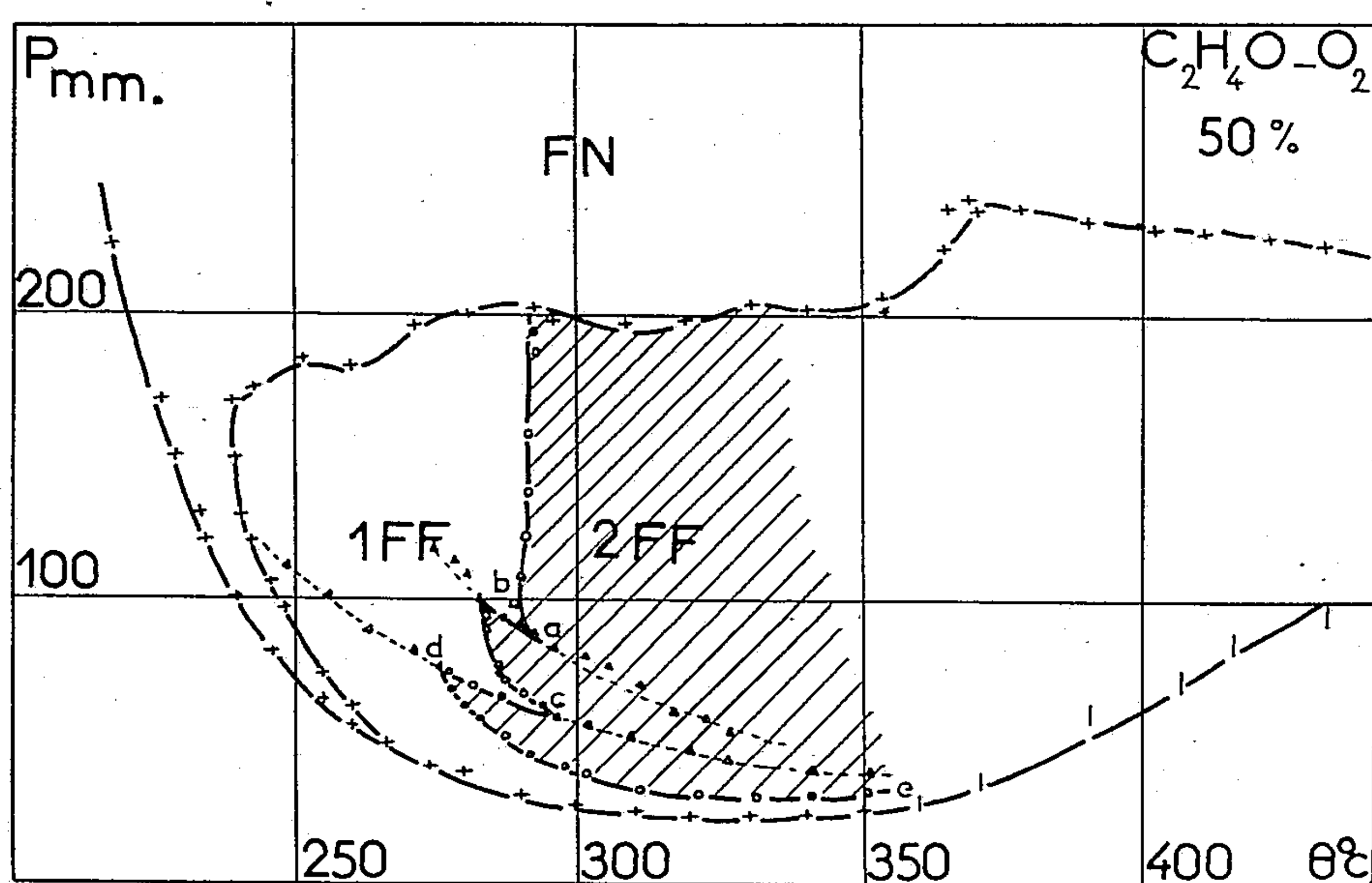


Fig. 2.

Quand la pression est suffisamment élevée la première flamme froide est suivie de ce que nous avons appelé des « pics secondaires ». Ces pics de pression ne sont pas, à proprement parler, des flammes, puisqu'ils se produisent toujours immédiatement après la première flamme froide. Les limites de leur apparition ont été représentées sur le diagramme par deux lignes pointillées. La ligne inférieure limite du côté basse pression le domaine d'existence du premier « pic secondaire » et la ligne supérieure celui du deuxième « pic secondaire ».

Contrairement à ce qu'on pouvait penser, la morphologie de la limite de la deuxième flamme froide est très complexe.

De (*c*) à (*d*) elle ne présente rien d'anormal mais brusquement en (*d*) elle subit un rebroussement. La présence du premier « pic secondaire » semble absolument bloquer le mécanisme de la deuxième flamme. On ne peut dire encore s'il s'agit d'une inhibition ou de l'épuisement du réactif minoritaire par ce « pic secondaire ». De (*d*) à (*c*) la limite de la deuxième

flamme froide est la même que celle du pic secondaire. Ensuite la limite évolue de nouveau normalement vers les hautes pressions et basses températures pendant une dizaine de degrés, puis le même phénomène que précédemment se reproduit à l'apparition du deuxième « pic secondaire ». La limite de la deuxième flamme froide suit de (*b*) à (*a*) la limite d'apparition du deuxième pic. Puis de (*a*) jusqu'à la limite de la flamme normale, elle est à température à peu près constante.

L'influence des « pics secondaires » sur la deuxième flamme froide est particulièrement sensible sur sa période d'induction. L'apparition de ces pics, quand elle n'interdit pas la deuxième flamme a pour effet d'augmenter considérablement cette période d'induction.

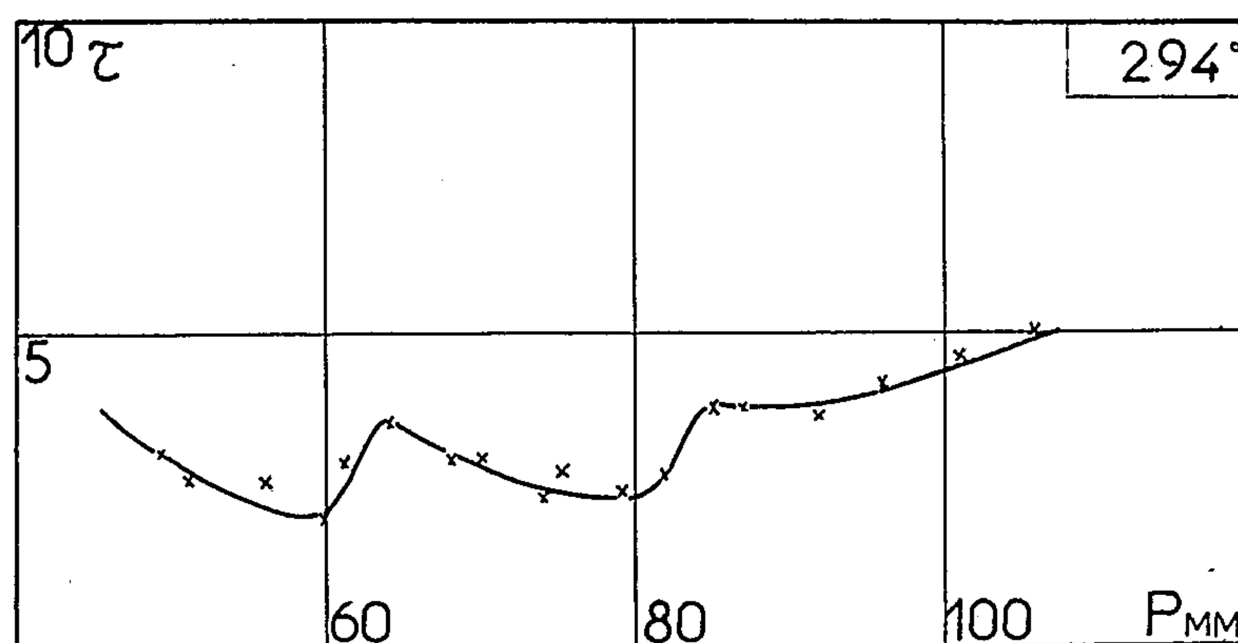


Fig. 3.

C'est ainsi que sur l'isotherme 294° (représentée sur la figure 3) avec en ordonnées la période d'induction τ de la deuxième flamme froide et en abcisses la pression en millimètre de mercure, on constate avec l'élévation de cette pression : d'abord une diminution normale de la période d'induction, puis deux sauts successifs à l'apparition du premier et du second pic, et enfin une augmentation lente de la période d'induction qui est pour le moment difficilement explicable.

L'ensemble des phénomènes que nous venons de décrire est tout à fait nouveau dans la morphologie des explosions de basse température.

Nous nous efforcerons de les interpréter par de nouvelles expériences. Les premières, en cours actuellement, consistent à étudier l'influence de la variation de la concentration.

(1) COMBE, NICLAUSE et LETORT, *Rev. Inst. Franç. du Pétrole*, 10, 1955, p. 786 et 929.

(2) NICLAUSE, *Selecta Chimica*, 15, 1956, p. 57.

(3) MC. DOWELL et FARMER, *Ve Symposium on the combustion*, Reinhold, New-York, 1955, p. 453.

(4) NEWITT, BAXT et KELKAR, *J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1703.
(5) BLANCHARD, FARMER et OUELLET, *Can. J. Chem.*, 1957, p. 115.

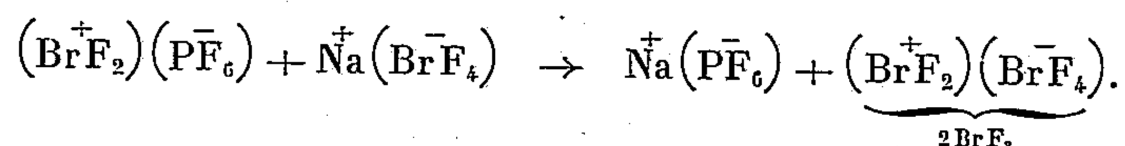
(Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences de Paris.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Le brome-tétrafluorure de nitrosonium. Réaction de neutralisation dans le trifluorure de brome.* Note (*) de MM. **André Chrétien** et **Pierre Bouy**, présentée par M. Louis Hackspill.

Préparation de deux composés nouveaux cristallisés : $NO(BrF_4)$ et $(NO)_2(SiF_6)$, qui sont respectivement la « base » et son sel en solution dans BrF_3. Analogies cristallographiques étroites entre $NO(BrF_4)$ et $K(BrF_4)$, ce qui milite en faveur de l'existence d'un cation nitrosonium NO^+.

Parmi les solvants minéraux anhydres susceptibles de permettre des réactions d'ions du type « neutralisation » entre un « acide » et une « base » du type non aqueux, le trifluorure de brome a un intérêt particulier. Son domaine liquide est en effet comparable à celui de l'eau (de 8°,8 environ à 127°), il est d'une stabilité convenable et constitue un véhicule de fluor commode à mettre en jeu.

Par ailleurs, BrF_3 a été l'objet dans les dernières années de recherches variées qui ont mis en évidence sa grande réactivité, et son intérêt comme solvant. Tout un ensemble de combinaisons formées par ce corps est déjà connu, qui se partage en deux séries ; un corps de l'une de ces séries peut réagir avec un corps de l'autre série en solution dans BrF_3 avec échange mutuel des ions et formation de ce dernier. Comme dans l'action d'un acide et d'une base usuels, cet échange revient à réunir les deux ions du solvant. Par exemple :



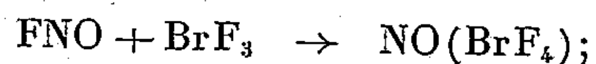
$$(\overset{+}{Br}F_2)(P\overset{-}{F}_6) + \overset{+}{Na}(Br\overset{-}{F}_4) \rightarrow \overset{+}{Na}(P\overset{-}{F}_6) + \underbrace{(\overset{+}{Br}F_2)(Br\overset{-}{F}_4)}_{2BrF_3}.$$

Woolf (1) a envisagé l'existence d'une « base » dont le cation en solution dans BrF_3 serait $(NO)^+$ pour expliquer la formation de sels comme $NO(PF_6)$, $(NO)_2(GeF_6)$, $(NO)_2(SnF_6)$ qu'il a préparés.

Nous avons identifié et isolé cette base ; elle est cristallisée et sa composition correspond à la formule $NO(BrF_4)$ (dosages des éléments azote-brome-fluor).

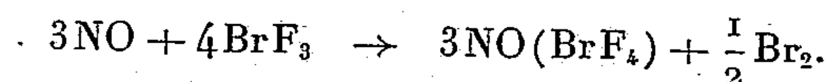
1° La base $NO(BrF_4)$ est obtenue de deux manières au voisinage de 20° :

— union du fluorure de nitrosyle et du trifluorure de brome :



$$FNO + BrF_3 \rightarrow NO(BrF_4);$$

— réaction du monoxyde d'azote NO sur le trifluorure de brome ; elle libère du brome, qui se dégage en raison de l'échauffement produit :



$$3NO + 4BrF_3 \rightarrow 3NO(BrF_4) + \frac{1}{2}Br_2.$$

On fait passer un courant de NO sur BrF_3 liquide contenu dans une nacelle de nickel; peu à peu une phase solide recouvre en grimpant les bords de la nacelle. Ce procédé est préférable au premier parce que plus commode. Si la nacelle contenant BrF_3 est placée dans un tube de verre, $NO(BrF_4)$ est souillé plus ou moins par du silicium. On le purifie aisément par sublimation vers 100° sous lent courant d'azote dans un appareil de nickel avec joints de téflon (polytétrafluoréthylène). De gros cristaux (plusieurs mm) octaédriques ou des assemblages sont ainsi déposés sur une paroi froide, qui se prêtent à de bonnes mesures de densité.

2° La densité de $NO(BrF_4)$ déterminée au pycnomètre dans une huile de polychlortrifluoréthylène très fluide, est 2,85. De fait, les cristaux flottent sur le pentafluorure d'iode IF_5 ($d = 3,2$) et ils tombent dans le trifluorure de brome ($d = 2,8$).

L'analyse radiocristallographique de $NO(BrF_4)$ manifeste une symétrie quadratique; le rapport c/a correspond à une densité de 2,90 pour 4 mol par maille, ce qui concorde avec le nombre trouvé directement.

Les données cristallographiques que nous avons trouvées pour $NO(BrF_4)$ sont très voisines de celles connues par $K(BrF_4)$ ([2])

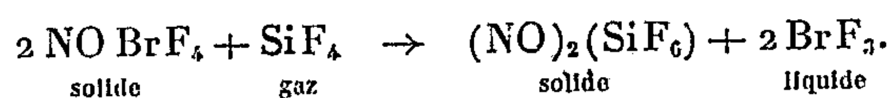
	$NO(BrF_4)$.	$K(BrF_4)$.
a	6,28 Å	6,162 Å
c	10,80 Å	11,081 Å
$\frac{c}{a}$	1,72	1,79
Volume de la maille	426 (Å)³	421 (Å)³

Ces analogies permettent d'envisager l'existence du cation $(NO)^+$ dans $NO(BrF_4)$, qui est ainsi comparable au cation K^+.

3° $NO(BrF_4)$ donne une réaction violente avec l'eau liquide froide; l'humidité forme un brouillard fluorhydrique coloré par le brome libéré avec séparation de NO.

Il est suffisamment soluble dans BrF_3 à 100° pour permettre une recristallisation efficace par refroidissement sans retenir ce solvant.

$NO(BrF_4)$ apparaît comme très réactif, même solide. Ainsi, en présence de SiF_4 vapeur, à 20°, il donne du BrF_3, qui le colore en l'humectant avec remplacement du brome par le silicium :



$$\underset{\text{solide}}{2\,NO\,BrF_4} + \underset{\text{gaz}}{SiF_4} \rightarrow \underset{\text{solide}}{(NO)_2(SiF_6)} + \underset{\text{liquide}}{2\,BrF_3}.$$

Cette réaction est assez remarquable. Elle serait du type « neutralisation » si on la réalisait en solution dans BrF_3. $NO(BrF_4)$ se comporterait alors comme base; l'acide étant $SiF_4, 2BrF_3$ ou mieux $(BrF_2)_2(SiF_6)$. En somme, SiF_4 apparaît comme « l'anhydride » de ce dernier et $(NO)_2(SiF_6)$ comme le sel de

ce même « acide » et de la « base » $NO(BrF_4)$ pour le solvant BrF_3. Nous avons constaté le même comportement comme « anhydrides » de GeF_4—SnF_4—TiF_4.

(*) Séance du 21 avril 1958.

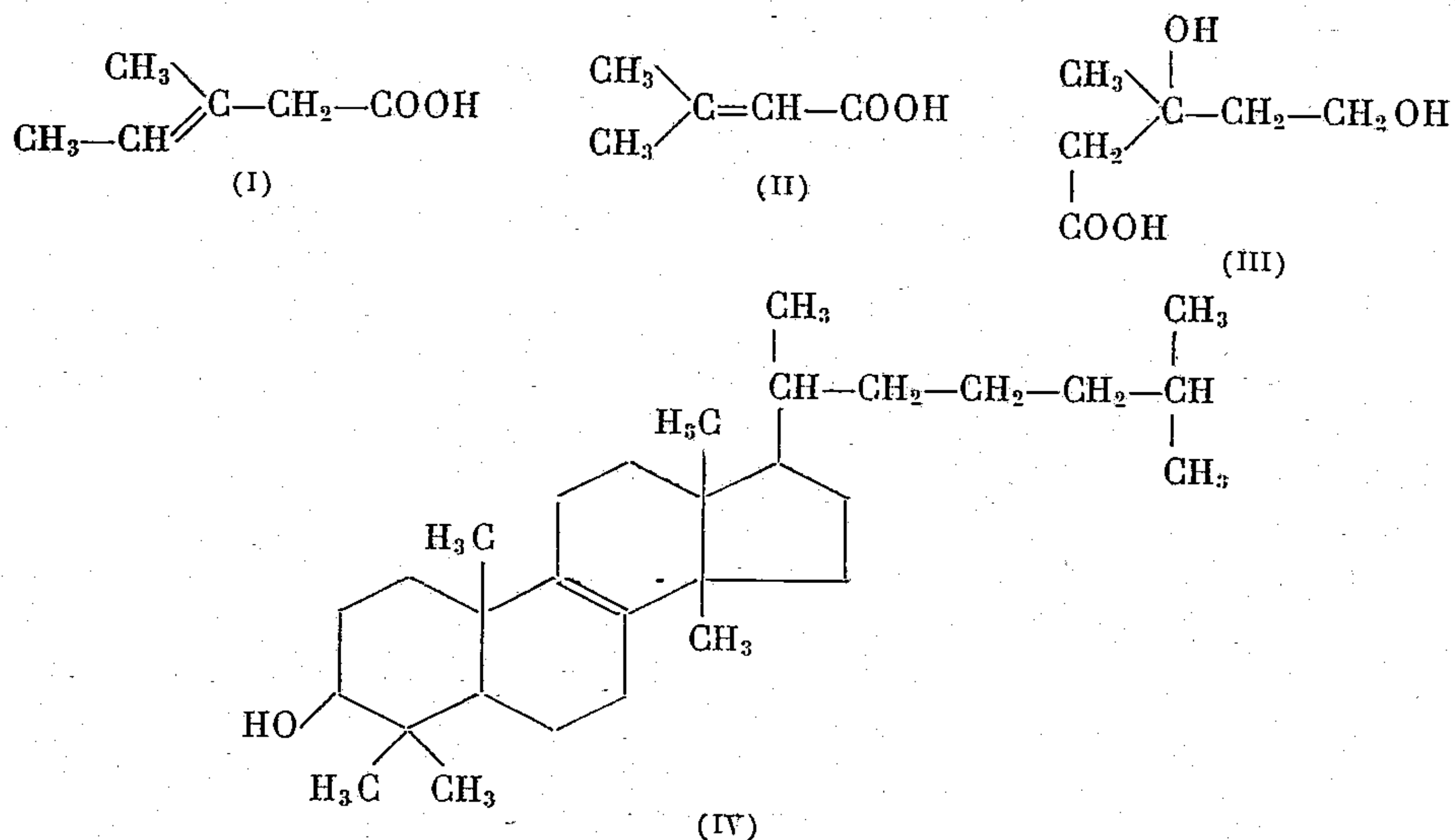
(1) WOOLF, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 1053.

(2) STANLEY SIEGEL, *Acta Cryst.*, 9, 1956, p. 493-495.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la synthèse d'un nouvel analogue du lanostérol.* Note (*) de MM. **JACQUES JOUANNETEAU** et **CHARLES MENTZER**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'action de l'iodure d'éthyle sur la Δ_4 ou la Δ_5 cholesténone-3 aboutit à la diéthyl-4.4 Δ_5 cholesténone-3 puis, après réduction au moyen d'hydrure de lithium et d'aluminium, à l'hydroxy-3.β diéthyl-4.4 Δ_5 cholestène, nouvel analogue du lanostérol.

Dans une Publication antérieure (1), nous avons décrit la préparation de l'acide méthyl-3 penténoïque-3 (I) dont l'action inhibitrice vis-à-vis de la biosynthèse du cholestérol a pu être mise en évidence. Une telle inhibition est probablement due à un phénomène d'antagonisme entre ce dérivé et son analogue, l'acide β-méthyl-crotonique (II) qui fait partie d'une chaîne biogénétique conduisant aux molécules isoprénoïdes. Des recherches récentes (2) ont montré que l'unité structurale conduisant à ce groupe de composés terpéniques est en réalité l'acide mévalonique (III) et que l'un des précurseurs directs du cholestérol est identique au lanostérol (IV) (3).



Partant de telles données, nous avons pensé que des composés analogues à (IV) devaient présenter un certain intérêt en biochimie dynamique en

tant qu'éventuels antagonistes susceptibles d'agir d'une façon plus spécifique à l'encontre de la biogenèse du cholestérol lui-même que les analogues des premiers termes de la chaîne biogénétique en question. Parmi les dérivés du lanostérol, ceux qui comportent au niveau de l'atome n° 4 deux groupements carbonés différents du radical « méthyl » sont d'un accès particulièrement aisé. C'est ainsi que nous avons pu préparer facilement l'hydroxy-3.β diéthyl-4.4 Δ_5 cholestène suivant un procédé analogue à celui qu'avaient préconisé Woodward et ses collaborateurs (4) à propos de la synthèse du lanostérol lui-même.

Partie expérimentale. — *Diéthyl-4.4* Δ_5 *cholestène-one-3.* — 958 mg de Δ_4-cholesténone (5) (dans 16 ml d'alcool terbutylique) sont mélangés à une solution de 292 mg de potassium dans 6 ml d'alcool terbutylique. Le mélange est ensuite traité par 1 ml d'iodure d'éthyle dissous dans 1 ml d'alcool terbutylique. Après une ébullition de 1 h au reflux, laisser refroidir et traiter avec 100 ml d'acide chlorhydrique au 1/10e. Extraire à l'éther, sécher et évaporer sous vide; on obtient 940 ml d'une huile jaune pâle; cette dernière ne peut être cristallisée.

Hydroxy-3.β, diéthyl-4.4 Δ_5 *cholestène.* — La réduction de la cétone précédente selon Pondorf-Meerwein-Verley n'ayant pas abouti au résultat escompté, nous avons eu recours à l'hydrure de lithium et d'aluminium $AlLiH_4$ en solution éthérée. Dans ces conditions, la fonction alcool secondaire qui apparaît au niveau du carbone n° 3 devenu asymétrique prend la configuration β comme dans le cholestérol.

Après recristallisation dans le méthanol, le produit obtenu (350 mg) se présente sous forme de cristaux blancs fondant à 126° au bloc Maquenne.

Calculé %, C 84,09; H 12,29; trouvé %, C 83,99; H 12,55.

Réaction de Liebermann : coloration verte à 660 mμ, comme pour le cholestérol. $[\alpha]_D$ — 56° (en solution chloroformique à 1 %).

(*) Séance du 31 mars 1958.

(1) C. Mentzer, G. Zwingelstein et J. Jouanneteau, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 943.

(2) Tavormina, Gibbs et Huff, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 4498 et 6210; *voir* aussi Isler, Rüegg, Würsch, Gey et Pletscher, *Helv. Chim. Acta*, 40, 1957, p. 2369.

(3) Clayton et Bloch, *J. Biol. Chem.*, 218, 1956, p. 319.

(4) R. B. Woodward, A. A. Patchett, D. H. Barton, D. A. S. Ives et R. B. Kelly, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 1131.

(5) A la place de la Δ_4 cholesténone-3, on peut également utiliser la Δ_5 cholesténone-3 qui aboutit au même résultat final.

(Laboratoire de Chimie biologique, Faculté des Sciences, Lyon.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la transformation réciproque des cétols obtenus par D-homoannélation du 17α-hydroxy 3β-acétoxy 20-oxo (5α)pregnane.* Note de M[mes] **Irène Elphimoff-Felkin** et **Arlette Skrobek**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le 17α-hydroxy 3β-acétoxy 17α-oxo 17β-méthyl-D-homo-(5α) androstane (IIa) et le 17αα-hydroxy 3β-acétoxy 17-oxo 17αβ-méthyl-D-homo-(5α) androstane (IIIa), obtenus lors de l'isomérisation de l'acétate de la substance L de Reichstein (Ia) par le tertiobutylate d'aluminium ou le fluorure de bore, se transforment l'un dans l'autre dans les conditions mêmes de leur formation à partir du cétol (Ia).

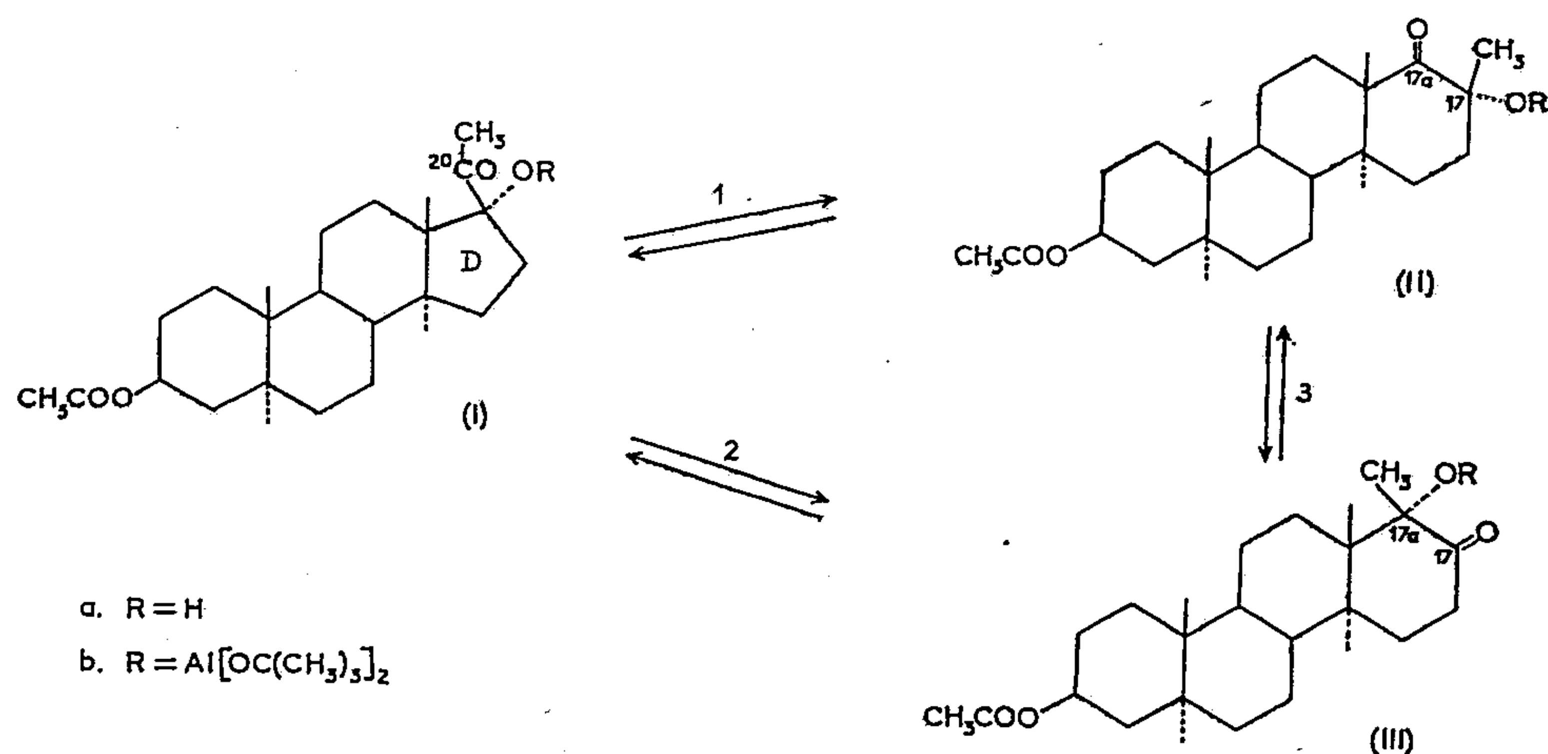
Il est bien connu que certains cétols stéroïdes peuvent se transformer, dans différentes conditions, en cétols isomères avec extension du cycle D ([1]), ([2]), ([3]). Il a été montré récemment ([2]) que, dans le cas particulier de l'acétate de la substance L de Reichstein (I *a*), l'isomérisation provoquée par le tertiobutylate d'aluminium et par le fluorure de bore conduit à un mélange de deux D-homo cétols isomères (II *a*) et (III *a*) dans lequel le cétol (II *a*) prédomine très nettement.

Les nombreux faits établis au cours de l'étude de l'isomérisation des cétols non stéroïdes (transposition cétolique de Favorsky), notamment l'existence d'un équilibre entre cétols isomères ([3]) et la facilité avec laquelle cette isomérisation est provoquée par des agents tels que le fluorure de bore et le tertiobutylate d'aluminium ([4]), laissaient supposer que les deux cétols stéroïdes (II *a*) et (III *a*) pourraient être transformés l'un dans l'autre au moyen des mêmes agents isomérisants. Dans cette Note, nous décrivons nos résultats relatifs à l'étude de la transformation réciproque des D-homo cétols (II *a*) et (III *a*). Cette étude a été entreprise en vue de préciser le mécanisme de l'isomérisation du composé (I *a*); les résultats concernant ce mécanisme seront publiés ultérieurement.

Nous avons constaté que l'action d'un excès de fluorure de bore en solution dans l'éther sur les composés (III *a*) et (II *a*), tout comme sur le composé (I *a*) conduit à un mélange d'isomères (II *a*) et (III *a*) dans lequel l'isomère (II *a*) prédomine. De même, sous l'action d'un excès de tertiobutylate d'aluminium ([5]), le composé (III *a*) se transforme partiellement (environ 50 % en 3 h) en son isomère (II *a*). A notre connaissance des transpositions cétoliques de ce type n'ont pas encore été mises en évidence ([6]).

La proportion relative des cétols (II *a*) et (III *a*) formés à partir du cétol (I *a*) dépend de la quantité d'agent isomérisant employé; ainsi, en présence d'un excès (2,5 mol) de tertiobutylate, on obtient en 3 h [tout comme en 27 h ([2])] environ 10 % de cétol (III *a*); en présence de 0,4 mol du même alcoolate, la proportion de (III *a*) formé est d'environ 25 %.

Ces faits peuvent être expliqués de la façon suivante : on peut admettre qu'en présence d'un excès de tertiobutylate les cétols stéroïdes se trouvent dans le milieu réactionnel sous forme d'alcoolates mixtes du type (II *b*) et (III *b*) ([3]) et l'on conçoit que l'équilibre, qui s'établit entre ces composés, soit très en faveur de (II *b*). En effet, (II *b*) possède un groupement volumineux (OR) en position équatoriale, alors que dans l'isomère (III *b*) le même groupement est en position axiale. En présence d'un défaut (0,4 mol) de tertiobutylate, le milieu réactionnel peut contenir tout au plus 40 % d'alcoolates du type (II *b*) et (III *b*), il s'établit donc également un équilibre entre les cétols libres (II *a*) ⇌ (III *a*) et la position de celui-ci est plus favorable au composé de structure (III) que celle de l'équilibre (II *b*) ⇌ (III *b*).



L'isomérisation des composés (II) et (III) peut se faire *a priori* selon deux mécanismes : soit par l'intermédiaire du composé (I) (voie 1-2), soit directement par migration du méthyle du carbone 17 au carbone 17 *a* et *vice versa* (voie 3). L'étude de l'isomérisation du composé (I *a*) dont le carbone 20 est marqué ([5]) a montré que ce composé, traité pendant 36 h par le tertiobutylate d'aluminium en excès dans le benzène à reflux, conduit à un cétol (II *a*) possédant un seul atome marqué (C_{17}). Le cétol (II *a*) se forme donc par la voie (1) et non pas par la voie (2-3). Pour expliquer nos résultats en tenant compte de ce fait, il faut admettre que l'un des équilibres (2) ou (3) n'a pas d'existence réelle. Des expériences préliminaires, effectuées en isomérisant le cétol (I *a*) pendant un temps très court indiquent que la transformation directe de (I *a*) en (III *a*) est possible (voie 2); il est donc vraisemblable que les isomérisations (II *a*) ⇌ (III *a*) se font par la voie (1-2) qui comporte intermédiairement une contraction du cycle D.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Les cétols (II*a*) et (III*a*) purs proviennent de l'isomérisation de l'acétate (I*a*). 4 g de ce composé nous ont été donnés par le Professeur C. Djerassi. L'identité ainsi que la pureté des échantillons (II*a*) et (III*a*), qui ont été isomérisés par le fluorure de bore, ont été confirmées par analyse infrarouge, que nous devons à M. D. K. Fukushima. La séparation des isomères a été faite par chromatographie, sur gel de silice Davison ([2]), ([7]), du mélange réactionnel brut, sans réacétylation préalable. Les meilleurs résultats ont été obtenus en employant un poids de silice égal à 600 fois celui du mélange à analyser, et en remplaçant, dans le mélange éluant, l'éther de pétrole ([2]) par l'hexane. Les points de fusion ont été pris au bloc Kofler.

20 mg de (III*a*) pur, F 235-237°, dissous dans 3 ml d'éther anhydre et additionnés de 0,06 ml d'éthérate de fluorure de bore sont abandonnés au thermostat à 24°,5 pendant 4 jours. On isole 7,2 mg de (II*a*) et 4 mg de (III*a*); après cristallisation, on obtient 4 mg de (II*a*) pur (spectre infrarouge). 30 mg de (II*a*) pur, F 108-111°, isomérisés dans les mêmes conditions pendant 3 jours, fournissent 18 mg de (II*a*) et 2 mg de (III*a*); après cristallisation on isole 0,6 mg de (III*a*) pur (spectre infrarouge). 20 mg de (III*a*), F 230-235°, dissous dans 1,65 ml de benzène anhydre contenant 33 mg de tertiobutylate d'aluminium, sont chauffés à reflux pendant 3 h, on obtient 10,5 mg de (II*a*) et 5,6 mg de (III*a*); après cristallisation, on isole 8 mg de (II*a*), F 107-110°. 100 mg de (I*a*) dans 7 ml de benzène chauffés à reflux pendant 7 h en présence de 26 mg de tertiobutylate d'aluminium (0,4 mol) conduisent à 45 mg de (II*a*) et 25 mg de (III*a*); après cristallisation, on isole 20 mg de (III*a*), F 232-236°. Signalons que les réactions effectuées en présence de tertiobutylate d'aluminium fournissent des sous-produits difficiles à éliminer.

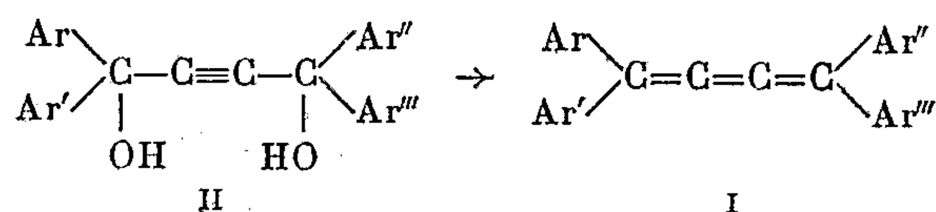
([1]) H. E. STAVELY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 79; L. RUZICKA, K. GÄTZI et T. REICHSTEIN, *Helv. Chim. Acta*, 22, 1939, p. 626.
([2]) D. K. FUKUSHIMA, S. DOBRINER, M. S. HEFFLER, T. H. KRITCHEVSKY, F. HERLING et G. ROBERTS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 6585.
([3]) I. ELPHIMOFF-FELKIN, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 1845.
([4]) I. ELPHIMOFF-FELKIN, G. LE NY et B. TCHOUBAR, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 522.
([5]) R. B. TURNER, M. PERELMAN et K. T. PARK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 1108.
([6]) *Cf.* cependant, N. L. WENDLER et D. TAUB, *Chem. and Ind.*, 1957, p. 1237.
([7]) E. R. KATZENELLENBOGEN, K. DOBRINER et T. H. KRITCHEVSKY, *J. Biol. Chem.*, 207, 1954, p. 315.

(*C. N. R. S., Faculté de Médecine, 25, boulevard Saint-Jacques, Paris, 14e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude des tétraarylbutatriènes.* Note de Mlle JACQUELINE GODINEAU, MM. PAUL CADIOT et ANTOINE WILLEMART, présentée par M. Charles Dufraisse.

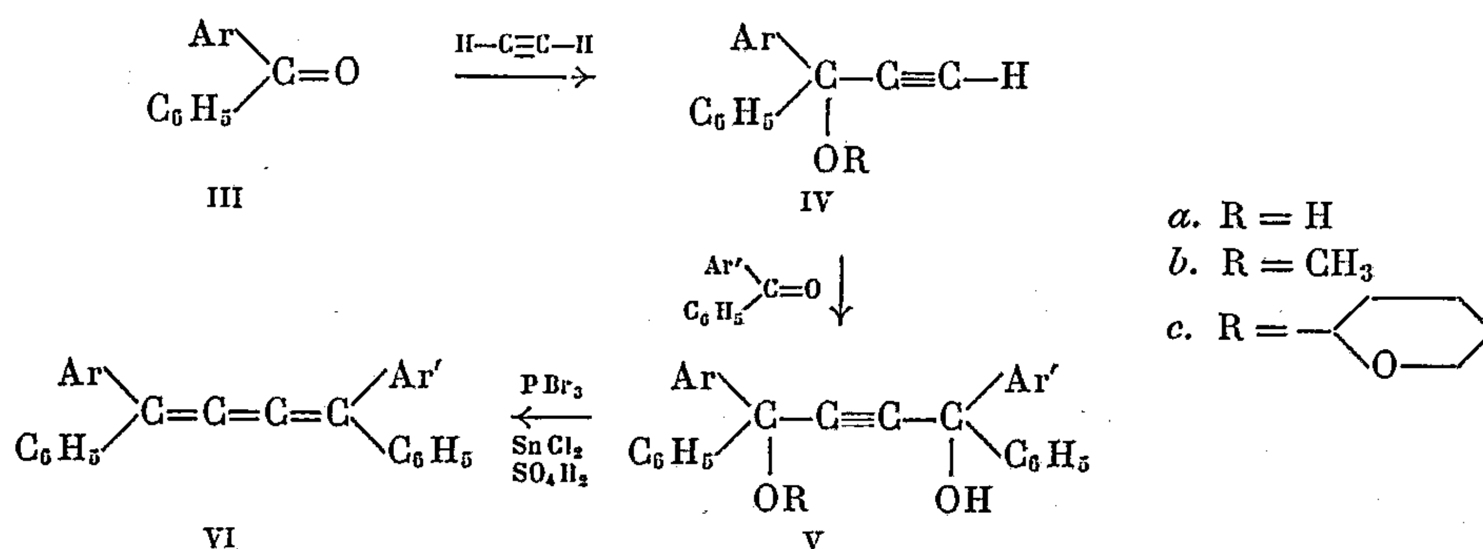
Différents tétraarylbutatriènes ont été préparés par réduction des glycols α.α'-acétyléniques correspondants en faisant varier la nature et la position des substituants des groupes aryles. L'étude des spectres d'absorption a montré l'important effet hypsochrome apporté par les substituants ortho qui traduit le défaut de planéité de la molécule.

Les tétraarylbutatriènes I peuvent être obtenus par réduction des glycols $\alpha.\alpha'$-acétyléniques correspondants II [1], [2], [3], [4], [5].



A peu d'exceptions près tous les composés I décrits à ce jour ont une structure symétrique ($Ar = Ar''$ et $Ar' = Ar'''$) [6] et ne comportent que des substituants en position para. Nous avons repris l'étude de ces composés en vue de déterminer l'influence de la nature et surtout de la position des substituants en particulier sur leur spectre d'absorption. A cet effet nous avons utilisé le plus souvent des groupes à faible effet électromère, chlore ou brome, substituant les seuls noyaux Ar et Ar″.

Le schéma général de la synthèse que nous avons utilisée est représenté ci-dessous :



Les alcools IV*a* ont été préparés par éthynylation des cétones aromatiques substituées sur un seul aryle III au moyen de la potasse dans le tétrahydrofuranne [7]. Nous avons ainsi obtenu une série d'alcools, nouveaux pour la plupart, groupés ci-dessous :

Ar.	Rdt (%).	F (°C).	Ar.	Rdt (%).	F (°C).
o-Cl—C_6H_4—..........	90	45	p-Cl—C_6H_4—..........	98	51
o-Br—C_6H_4—..........	94	51	p-CH_3O—C_6H_4—......	98	43
m-Br—C_6H_4—..........	85	41	p-NO_2—C_6H_4— (*).....	50	90

(*) F 88°C [7].

Les glycols V*a* ont été obtenus par condensation des alcools précédents avec des cétones aromatiques monosubstituées par la potasse à froid dans la N-méthylpyrrolidone [8]. Toutefois en raison de la réversibilité des réactions d'éthynylation [6], [10], les glycols dissymétriques peuvent être souillés par les deux glycols symétriques possibles. Pour éviter cet écueil nous avons pensé à bloquer avant condensation l'alcool IV *a* ($Ar = C_6H_5$)

sous forme d'éther méthylique IV*b* ou de dérivé pyrannylé IV*c*. Les glycols V*a* sont régénérés à partir des composés V*b* et V*c* par hydrolyse sulfurique en solution méthanolique.

Le diphényl-propynol fournit un éther méthylique : Rdt 80 %; $É_{60}$ 200° C et un dérivé pyrannylé Rdt 85 %; F 97° C. L'hydrolyse des dérivés V*a* et V*b* qui peuvent leur correspondre s'effectue respectivement en environ 30 et 5 mn vers 0°.

Nous avons transformé les glycols V*a* en butatriènes par réaction avec le tribromure de phosphore dans la pyridine ou le chlorure stanneux et l'acide sulfurique en solution dans l'éther anhydre ([2]). Les triènes ont généralement été purifiés par chromatographie.

Le tableau ci-dessous contient l'ensemble des résultats obtenus :

		Glycols		Butatriènes		
Ar.	Ar'.	Rdt (%).	F (°C).	Rdt (%).	F (°C).	λ_{max} (mμ).
o-Cl—C_6H_4—	*o*-Br—C_6H_4	Incrist.		20	173	398
o-Cl—C_6H_4—	*m*-Br—C_6H_4—	»		20	182	405
o-Cl—C_6H_4—	*p*-Br—C_6H_4—	»		20	180	408
C_6H_5—	*o*-Cl—C_6H_4—	98	105	18	163	414
C_6H_5—	*o*-Br—C_6H_4—	98	71	30	141	415
C_6H_5—	C_6H_5—	95 (*)	192	50	240	420
p-NO_2—C_6H_4—	*o*-Cl—C_6H_4—	Incrist.		20	173	425
m-Br—C_6H_4—	*m*-Br—C_6H_4—	92	95	44	200	427
p-Br—C_6H_4	*p*-Br—C_6H_4—	98	111	60	254	428
p-Cl—C_6H_4—	*p*-Br—C_6H_4—	98	112	25	251	429
p-Cl—C_6H_4—	*p*-Cl—C_6H_4—	98	114	25	250	430
p-CH_3O—C_6H_4—	*p*-Cl—C_6H_4—	98	112	25	210	435
p-CH_3O—C_6H_4—	*p*-CH_3O—C_6H_4—	98	105	44	236	440

(*) Éther monométhylique Rdt 85 %, F 98° C.

Les chiffres précédents montrent, comme il était possible de s'y attendre, que les tétraarylbutatriènes ortho substitués se forment en général avec un rendement plus faible (15 à 25 %) que leurs isomères méta ou para.

Le spectre du tétraarylbutatriène présente deux bandes, l'une à 270 mμ, l'autre à 420 mμ ([2]). L'adjonction de substituants n'a d'effet significatif que sur la bande visible. Chaque substituant para ou méta apporte un effet bathochrome toujours du même ordre de grandeur ([6]), ([8]). Les substituants ortho que nous avons étudiés (chlore et brome) apportent, comme il était logique de le penser, des effets hypsochromes. Ces effets traduisent une diminution de l'énergie de résonance due à un défaut de planéité de la molécule ([11]) : l'encombrement stérique du substituant ortho provoquant une rotation partielle du noyau qui le porte. Il est curieux de constater que ces effets hypsochromes sont très importants et que leurs valeurs

pour un même substituant peuvent varier considérablement d'un triène à un autre.

(1) Y. Zal'Kind et A. Kruglov, *Ber. Chem. Gesels*, 61, 1928, p. 2306.
(2) R. Kuhn et coll., *Ber. Chem. Gesels*, 71, 1938, p. 783 et 1510; 73, 1940, p. 1410; 86, 1953, p. 759; 87, 1954, p. 598; 88, 1955, p. 309.
(3) O. Simamura, *Bull. Soc. Chem. Japan*, 16, 1941, p. 210.
(4) F. Bohlman et K. Kieslich, *Ber. Chem. Gesels*, 87, 1954, p. 363.
(5) J. Wolinski, *Roczniki Chemii*, 29, 1955, p. 23.
(6) W. Chodkiewicz, P. Cadiot et A. Willemart, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1554.
(7) W. Chodkiewicz, *Ann. Chim.*, 11, 1957, p. 821.
(8) P. Cadiot, *Ann. Chim.*, 1, 1956, p. 214.
(9) N. Robert, W. Chodkiewicz et P. Cadiot, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 526.
(10) W. Chodkiewicz et P. Cadiot, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1903.
(11) B. Pullman et A. Pullman, *Les théories électroniques de la Chimie organique*, Masson, 1952, p. 227.

GÉOGRAPHIE. — *Reconnaissance aérienne des Iles Crozet en novembre* 1957. Note (*) de M. **Robert Genty**, présentée par M. Donatien Cot.

Quatre français ont pu, en novembre dernier, effectuer une prospection rapide de l'archipel des Iles Crozet composé de trois îles principales à cheval sur le 50e méridien Est et sur le 46e parallèle Sud et de deux îlots complémentaires. La mission était dotée d'un hélicoptère qui pouvait évoluer à partir d'une plate-forme de 4 m sur 5 m fixée à la partie arrière du pont supérieur du M/S *Galliéni*. Grâce à ce moyen de transport parfaitement adapté, il a été possible en 48 h de faire le levé photogrammétrique des traits de côtes Nord, Nord-Est, Est et Sud-Est de l'Ile aux Cochons et de l'Ile de la Possession. Des photos obliques ont complété le levé pour donner une idée du relief.

Un certain nombre de remarques liminaires ont pu être faites sur place.

Ile aux Cochons. — *a*. L'Ile aux Cochons présente entre le point d'altitude 600 m de la carte marine et sa côte Ouest, des sommets dont la hauteur a été trouvée par des mesures locales, égale à 1 000 m.

b. Un levé de la côte de l'Ile aux Cochons depuis le Nord-Ouest jusqu'au Sud-Est, effectué par azimut-distance avec le radar du *Galliéni* a permis de fixer en première approximation à 5 milles marins la largeur maximum de l'île.

c. Sur le plan géologique, il s'agit d'une cloque de lave répandue sur un sol sous-jacent que la brièveté de l'opération n'a pas permis d'examiner, assortie de buttes de cendres témoignant d'un volcanisme récent. Les côtes sont à peu près inaccessibles : falaises déchiquetées, plages de faibles dimensions et roches dangereuses pour la navigation. Malgré un temps

relativement beau, aucun débarquement maritime ne fut possible pendant la mission.

Le relief, la forme et la nature du sol ne sont pas favorables à l'existence de sources naturelles, aussi n'y a-t-il point de rivières et l'eau courante ne s'y rencontre que sous la forme du ruissellement pluvial.

Ile de la Possession. — *a.* Un levé par azimut-distance effectué avec le radar du *Galliéni* a révélé que la largeur de l'île, à tout le moins dans sa partie Nord-Est était nettement supérieure à ce qu'on pensait (environ 6 milles marins au lieu de 4).

b. Le tracé cartographique actuel de la Baie Américaine et l'implantation des falaises caractéristiques pouvant servir d'amers, appelle également un certain nombre de réserves. Quant à la Baie du Navire dans la Baie du Marin, sur la côte Est de l'île, ses dimensions sont très inférieures à celles de la carte, soit 200 m de large pour 450 indiqués et 300 m de long pour 850 indiqués.

Il n'empêche que cette petite anse est singulièrement intéressante car elle permet par tous les temps, excepté par tempête d'Est, le débarquement des chaloupes.

c. Du point de vue géologique, l'Ile de la Possession est constituée par un bloc massif de basalte dur largement attaqué par l'érosion des glaciers dont la direction générale est orientée Sud-Ouest-Nord-Est, érosion qui se poursuit sous l'action de rivières issues des anciens glaciers et aussi du fait des vents particulièrement violents.

De nombreuses sources donnent naissance à de multiples rivières qui se jettent normalement dans la mer par de petits estuaires ou qui tombent dans l'océan sous la forme de cascades.

Ile de l'Est. — Elle n'a pu faire l'objet que d'un examen visuel et photographique à partir du bateau qui passait à 4 milles dans le Nord des côtes de l'île. Son relief est assez saisissant. L'île se présente comme une sorte de plateau à parois verticales et arasé à environ 900 m d'altitude. Le plateau est lui-même creusé de vallées et de gorges profondes débouchant au Nord, la physionomie générale de l'île vue du Nord a un peu celle d'une dent molaire profondément creusée.

Ilots des Apôtres. — Ce groupe comporte deux rochers principaux avec de nombreux satellites. L'ensemble est d'un aspect encore plus fantastique au naturel que d'après les dessins des instructions nautiques. Ces îlôts ont été photographiés dans le 45° pour permettre une comparaison facile avec les documents officiels. L'altitude moyenne des Apôtres mesurée au sextant a été trouvée égale aux indications de la carte.

Ilôt des Pingouins. — Il a été également photographié et son altitude mesurée a été trouvée égale à 350 m.

Les résultats précédents ne sont qu'approximatifs mais des restitutions

photographiques et des calculs précis sont en cours qui permettront de disposer de chiffres beaucoup plus approchés.

(*) Séance du 21 avril 1958.

GÉOLOGIE. — *Sur la stratigraphie de l'Oxfordien* ([1]) *supérieur aux environs de Dijon* (*Côte-d'Or*). Note de M. **Henri Tintant**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'étude stratigraphique et paléontologique des formations qui constituent, aux environs de Dijon, l'Oxfordien supérieur, permet de préciser les limites des zones à *G. transversarium* (Argovien) et à *E. bimammatum* (Rauracien), et subdiviser ces zones en sous-zones caractérisées par des faunes d'ammonites bien différenciées.

Au-dessus des calcaires de la « Dalle nacrée », atteignant au maximum le Callovien moyen ([2]), le Callovien supérieur et l'Oxfordien inférieur font généralement défaut dans le Dijonnais, ou n'y sont représentés que par des dépôts très peu épais et sporadiques, formant de minces flaques dont la répartition n'obéit à aucune règle précise ([3]).

Une sédimentation plus constante ne reprend qu'avec l'Oxfordien supérieur qui débute généralement par un niveau d'oolithe ferrugineuse mince, mais très fossilifère, suivi d'une épaisse série de marnes et de calcaires attribuée jadis par J. Martin ([4]) à l'Oxfordien supérieur, et classée, par les auteurs plus récents et les deuxièmes éditions des cartes géologiques au 1/80 000e de Dijon et de Beaune, dans l'Argovien. Cette série est surmontée de marnes à Cidaridés et de calcaires à Polypiers (Corallien de J. Martin) avec lesquels on fait généralement débuter le Rauracien.

L'étude de nouvelles coupes et celle des très riches faunes d'ammonites récoltées dans ces divers niveaux nous permet d'en préciser la stratigraphie et l'âge exact.

1. Zone a *Gregoryceras transversarium.* — Cette zone, qui correspond exactement à l'Argovien de la plupart des géologues français est très bien représentée aux environs de Dijon. On peut l'y subdiviser en trois sous-zones :

1° *Sous-zone à* Vertebriceras vertebrale. — Elle correspond à un niveau d'oolithe ferrugineuse très constant, sauf en de rares points, à la base de l'Oxfordien supérieur. Il a été possible d'en étudier récemment de nombreuses coupes à l'occasion de travaux d'urbanisme ou de construction dans la banlieue de Dijon. Ces observations nous ont montré l'homogénéité de cette formation dans laquelle il est impossible, contrairement à ce que pensait V. Maire ([5]), de distinguer des niveaux paléontologiques clairement différenciés. La faune d'ammonites, extraordinairement riche, est caractérisée par la coexistence, dès la base de l'oolithe, de nombreux Périsphinc-

tidés (*Dichotomosphinctes antecedens* Salf., *D. buckmani* Ark., *Arisphinctes plicatilis* Sow., *A. cotovui* Simion., *Perisphinctes chrysoolithicus* Buk., etc.) et de Cardiocératidés parmi lesquels dominent *Vertebriceras vertebrale* Sow., *Subvertebriceras densiplicatum* Bod., *Scoticardioceras excavatum* Sow. On y trouve aussi *Euaspidoceras perarmatum* Sow., *Gregoryceras transversarium* Qu. et *Ochetoceras canaliculatum* Munst. A ces espèces franchement argoviennes s'ajoutent parfois, il est vrai, des formes appartenant aux zones à *Q. lamberti*, *Q. mariæ* ou *C. cordatum*, mais ces ammonites, intimement mélangées, souvent dans le même bloc, aux formes caractéristiques de la zone à *G. transversarium*, sont manifestement remaniées et proviennent du démantellement par la transgression argovienne des formations sous-jacentes.

L'oolithe ferrugineuse de Dijon représente donc, à notre avis, non pas la zone à *C. cordatum*, mais la base de la zone à *G. transversarium*. Elle correspond exactement à la zone à *Vertebriceras vertebrale* du midi de la France [([6]), p. 82], qu'on retrouve également en Angleterre [([7]), p. 381], en Alsace [([8]), p. 116] et vraisemblablement dans toute l'Europe occidentale.

2° *Sous-zone à* Perisphinctes parandieri. — Au-dessus de l'oolithe, ou directement sur les formations sous-jacentes lorsque l'oolithe manque, vient un niveau peu épais (0,50 à 2 m) formé d'un calcaire compact, riche en débris de *Pentacrinus subteres* Goldf, et renfermant fréquemment des spongiaires de grande taille. Ce niveau passe localement à des marnes sableuses présentant la même faune. Moins riche en ammonites que l'oolithe ferrugineuse, ce niveau a fourni cependant une faune assez abondante, dans laquelle les Cardiocératidés ont presque complètement disparu. On y trouve surtout *Ochetoceras canaliculatum* Munst., associé à des Périsphinctidés parmi lesquels domine *Perisphinctes parandieri* de Lor. qui semble caractéristique de ce niveau.

3° *Sous-zone à* Perisphinctes wartæ. — Elle correspond à une épaisse série marneuse qui, aux environs de Dijon, peut atteindre plus de 60 m de puissance, mais dont l'épaisseur diminue assez rapidement vers le Sud. Dans sa partie supérieure, cette série présente des intercalations de plus en plus fréquentes de calcaires marneux, renfermant d'assez nombreuses ammonites, notamment *Dichotomosphinctes wartæ* Buk., *D. marnesiæ* de Lor., *Discosphinctes mindowe* Siem., *D. richei* de Riaz, *D. lucingensis* Fav., *Ochetoceras* cf. *canaliculatum* M.

Cette faune, caractérisée par sa richesse en *Discosphinctes*, correspond exactement à celle que nous avions jadis désignée sous le nom de « zone à *O. canaliculatum* » [([6]), p. 82]. Il nous paraît aujourd'hui préférable de remplacer ce terme par celui de « zone à *D. wartæ* », cette espèce nous paraissant beaucoup plus strictement localisée dans le sommet de la zone à *G. transversarium*.

2. ZONE A *Epipeltoceras bimammatum.* — Cette zone, qui représente la partie terminale de l'Oxfordien au sens de d'Orbigny et d'Arkell, correspond au Rauracien des géologues français. Dans la région dijonnaise, elle est représentée par les formations suivantes :

1° *Calcaires à Pholadomya lineata.* — Rangé jusqu'ici dans l'Argovien, cet horizon, épais de 25 m, et constitué par des calcaires pseudolithographiques en bancs peu épais et très réguliers, forme au-dessus des marnes argoviennes un ressaut très accusé et couronne les buttes dominant vers l'Ouest le site de Dijon (Talant, Fontaine, etc.). Il présente une riche faune d'ammonites totalement différente de celle des niveaux précédents. On y trouve *Discosphinctes castroi* Chof., qui est caractéristique de cette zone, *D. virgulatus* Qu., *Orthosphinctes tiziani* Op., *Perisphinctes* cf. *boweni* *Progeronia* (plusieurs espèces nouvelles), *Amoeboceras ovale* Qu., etc. Ces fossiles sont fréquemment silicifiés.

Cette faune paraît équivalente de celle décrite par J. W. Arkell [7] en Angleterre dans la zone à *Perisphinctes cautisnigræ.* Elle paraît aussi correspondre à la zone à *Euaspidoceras hypselum* d'Allemagne. Comme ces deux zones, elle représenterait donc la partie inférieure de la zone à *E. bimammatum,* bien que cette espèce n'y ait pas encore été trouvée dans la région de Dijon.

2° *Marnes à Pholadomya cor.* — Ce niveau, épais de 25 m et constitué par des alternances de calcaires marneux jaunes et de marne est assez pauvre en ammonites. Nous y avons récolté : *Orthosphinctes colubrinus* Rein., *O. polygyratus* Rein., *Progeronia* sp. et *Decipia robusta* Dohm. On peut donc paralléliser ce niveau avec la zone à *D. decipiens,* qui occupe, en Angleterre, la partie médiane de la zone à *E. bimammatum.*

3° *Marnes à Cidaris florigemma.* — C'est avec cet horizon que la plupart des auteurs font commencer le Rauracien en Côte-d'Or. Elle n'en représente en réalité que la partie tout à fait supérieure, correspondant vraisemblablement à la zone à *Ringsteadia pseudocordata.* Malheureusement, les ammonites y sont très rares. Une seule espèce y a été rencontrée : *Perisphinctes chavattensis* de Lor., forme dont le type provient également du sommet du Rauracien du Jura.

Au-dessus viennent des calcaires à Polypiers, encore attribués au Rauracien, puis des calcaires lithographiques ou oolithiques généralement placés dans le Séquanien, mais, en l'absence d'ammonites, la limite supérieure de la zone à *E. bimammatum* est impossible à fixer de façon précise.

(1) L'étage Oxfordien est compris ici au sens large, tel qu'il a été conçu primitivement par d'Orbigny et précisé récemment par W. J. Arkell (*Jurassic Geology of the world*, 1956, p. 10).

(2) H. TINTANT, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1717.

(3) H. TINTANT, *XXIIe Congrès Assoc. Bourg. Soc. Sav.*, Beaune, 1, 1951.

([4]) J. MARTIN, *Mém. Acad. Sc. Dijon*, 3e série, 4, 1877.
([5]) V. MAIRE, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 5e série, 10, 1940, p. 263.
([6]) M. GOTTIS et H. TINTANT, *Rev. Inst. fr. Pétrole*, 3, n° 3, p. 81.
([7]) W. J. ARKELL, *Paleontographical Society*, 88-150, 1935, p. 1948.
([8]) J. SCHIRARDIN, *Bull. Serv. Carte géol. Als.-Lor.*, 10, fasc. 2, 1957.

(Laboratoire de Géologie, Faculté des Sciences, Dijon.)

PÉDOLOGIE. — *Variation de la composition chimique des solutions des sols avec la nature pédologique et comparaison de la composition chimique de ces sols avec celle des nappes phréatiques sous-jacentes.* Note de M. **MARC SCHOELLER**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La composition chimique des solutions des sols dépend de la nature pédologique du sol. La composition chimique des eaux des nappes souterraines rappelle celle des solutions des sols de leur zone d'alimentation.

L'étude des solutions de divers sols et des eaux des nappes phréatiques sous-jacentes de la région bordelaise nous a montré que la composition chimique des solutions des sols varie avec la nature pédologique et qu'elle est tout à fait semblable à celle des eaux des nappes phréatiques sous-jacentes. Cette étude a porté sur les sols podzoliques et les sols bruns.

Tout d'abord, les concentrations des divers éléments chimiques des eaux d'imbibition des podzols diffèrent grandement de celles des eaux des sols bruns. Dans le premier cas, elles sont bien plus faibles pour la plupart des éléments. Dans les sols podzoliques, les teneurs très faibles du calcium ne dépassent pas 1,69 méquiv, alors que dans les sols bruns, elles sont bien plus élevées et vont de 2 à 18 méquiv. Le magnésium se comporte sensiblement de la même manière que le calcium.

Les ions bicarbonates des eaux d'imbibition des sols bruns possèdent toujours des concentrations fortes, bien supérieures à celles des eaux d'imbibition des sols podzoliques; cela provient surtout de ce que, dans les solutions des sols bruns, aux bicarbonates dont l'origine est le gaz carbonique libre de l'atmosphère du sol, s'ajoutent des ions bicarbonates issus du CO_3 des carbonates dissous, ce qui n'a pas lieu dans les solutions de sols podzoliques privés de carbonates. Mais alors que, dans les solutions des sols podzoliques, les concentrations en Ca et en Mg diffèrent peu de celles du Na et du Cl, dans les sols bruns à l'augmentation des teneurs en Ca et en Mg ne correspond pas une augmentation du Cl et du Na. Aussi les rapports $r\text{Ca}/r\text{Na}$; $r\text{Ca}/r\text{Cl}$; $r\text{CO}_3\text{H}/r\text{Na}$; $r\text{CO}_3\text{H}/r\text{Cl}$ ([1]) sont toujours bien plus grands dans les solutions des sols bruns que dans celles des sols podzoliques : dans les premiers, bien supérieurs à plusieurs unités; dans les seconds, au voisinage de 1 ou même inférieurs à 1. Enfin la concen-

tration générale des solutions est bien plus grande dans les sols bruns que dans les sols podzoliques.

Tout ceci est dû à la nature du terrain lui-même. Le sable des Landes est purement siliceux. Donc, d'une part, les eaux d'infiltration ont peu de matériel à dissoudre et il ne se produit que de faibles précipitations; d'autre part, les eaux d'infiltration traversent trop rapidement le sol pour qu'elles aient le temps de se concentrer suffisamment. Au contraire, dans les sols bruns (sol argilo-calcaire), les eaux d'infiltration rencontrent des substances attaquables, telles que les carbonates; de plus, elles descendent lentement vers la profondeur, permettant ainsi des concentrations élevées.

Si nous comparons maintenant la composition chimique de ces sols à celle des nappes phréatiques sous-jacentes, nous constatons très nettement que la composition chimique des solutions des sols est presque semblable à celle des eaux des nappes phréatiques sous-jacentes. Les rapports des éléments chimiques sont sensiblement les mêmes, les concentrations aussi. Pour les podzols en particulier, la concentration générale, les teneurs en calcium, Mg, CO_3H, les rapports rCa/rNa; rCa/rCl; rCO_3H/rCl; rCO_3H/rSO_4 sont faibles, aussi bien pour les solutions des sols que pour les eaux de la nappe phréatique.

Pour les sols bruns, le même parallélisme existe entre la composition chimique des deux catégories d'eaux : même concentration générale, mêmes teneurs plus élevées en Ca, Mg, CO_3H, mêmes rapports rCa/rNa; rCa/rCl; rCO_3H/rSO_4, bien qu'elles présentent entre elles de notables différences.

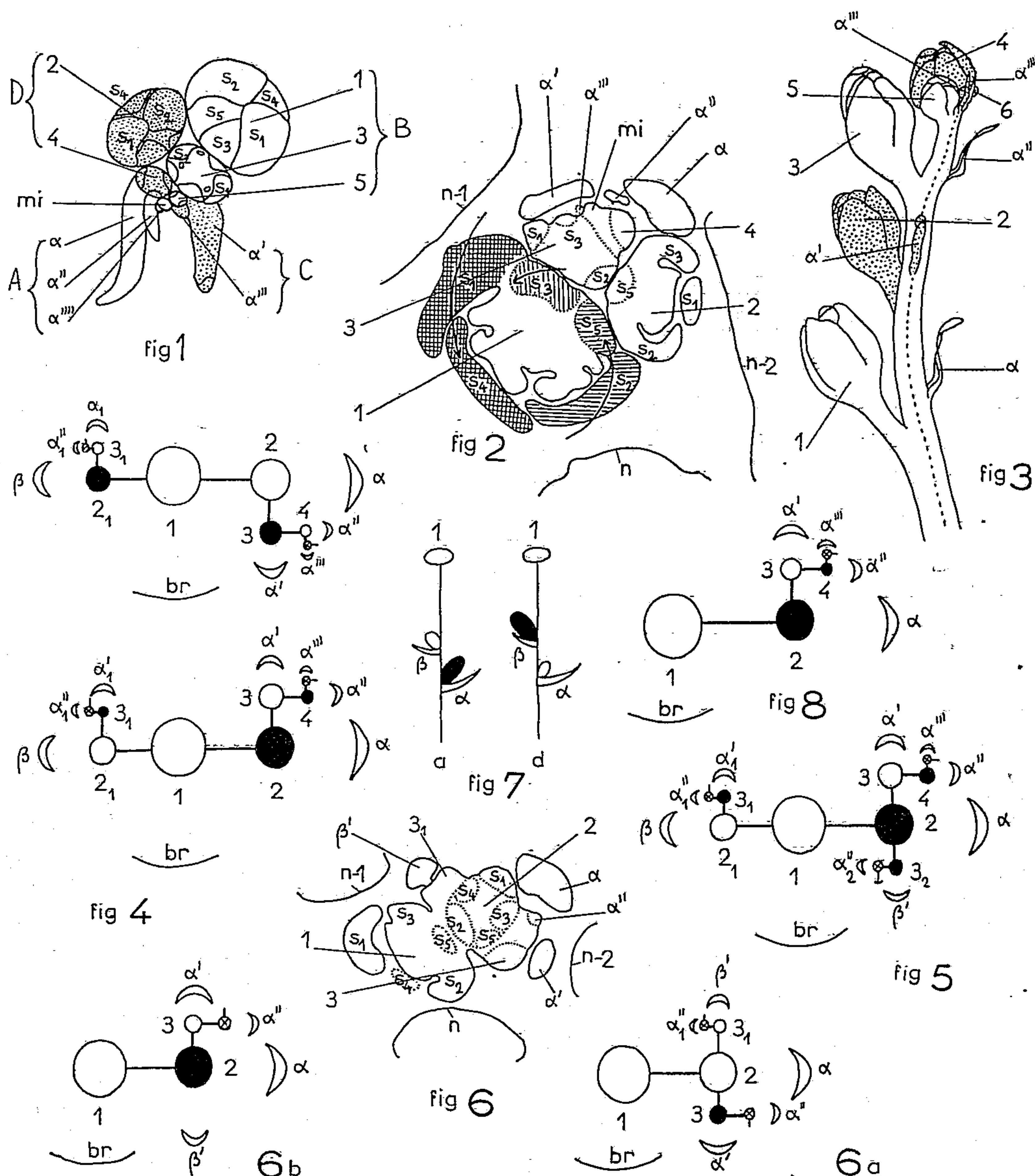
Donc, qu'il s'agisse des solutions des sols bruns ou des solutions des sols podzoliques, la composition chimique de leurs eaux est semblable à celle de la nappe phréatique sous-jacente.

(1) r placé devant le symbole chimique, signifie qu'il s'agit de milliéquivalents.

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude des inflorescences de* Drosera intermedia *Hayn : la cyme unipare scorpioïde et ses modifications.* Note de Mme **Anna Favard**, transmise par M. Lucien Plantefol.

La cyme unipare scorpioïde de *D. intermedia* peut se compliquer par la présence, à la base d'un axe floral d'ordre variable, d'une bractée supérieure supplémentaire, stérile ou fertile, donnant alors naissance à une cyme unipare scorpioïde supplémentaire. De telles cymes bipares incomplètes peuvent comprendre des cymes d'abord unipares puis doubles.

Une certaine confusion règne dans les flores, et même chez les auteurs, quant à la désignation de l'inflorescence de *D. intermedia* (grappe, cyme hélicoïde, corymbosa, cyme scorpioïde). Pour faire choix d'une terminologie justifiée, une étude morphologique précise nous a paru nécessaire,



Drosera intermedia.

Fig. 1 et 2. — Disposition des bractées et des fleurs, ainsi que des sépales dans la cyme unipare scorpioïde jeune. 1. Vue de face; 2. Coupe orientée selon le schéma théorique classique.

Fig. 3. — Inflorescence adulte. Alignement des bractées et des axes floraux suivant quatre génératrices de l'axe sympodial.

Fig. 4. — Deux diagrammes de la cyme double ascendante observée.

Fig. 5. — Diagramme de la cyme scorpioïde double en 1 et double en 2.

Fig. 6. — Cyme d'abord unipare puis scorpioïde double (ramification en 2 seulement. *a*. β' fertile. Coupe transversale et diagramme. *b*. β' stérile.

Fig. 7. — Schémas de la cyme double ascendante (*a*) et de la cyme double descendante (*d*) montrant l'inégalité des bourgeons axillaires.

Fig. 8. — Diagramme de la cyme unipare scorpioïde, dérivée de la cyme bipare théorique ascendante pouvant donner les cymes bipares incomplètes observées le plus fréquemment (fleurs 1 et 2 antidromes). n, dernière feuille correspondant à br du diagramme; $(n-1)$, $(n-2)$, avant-dernières feuilles; α, α', α'', ..., bractées successives d'une cyme unipare scorpioïde; β, β', β'' ..., bractées supérieures supplémentaires correspondantes; 1, 2, 3, ..., fleurs successives; s_1, s_2, ..., sépales successifs d'une fleur; mi, méristème inflorescentiel. L'antidromie est marquée par une figuration différente des fleurs.

afin de définir convenablement cette inflorescence. Elle peut présenter d'ailleurs des aspects variés. Les petites rosettes de plantes de deux à trois ans se terminent généralement par une inflorescence simple; mais chez les plantes plus grosses, de quatre à cinq ans, l'inflorescence comprend souvent un certain nombre de ramifications.

Des phénomènes de recaulescence, de torsion et de soudures d'axes rendant difficile leur étude à l'état adulte, nos observations ont porté d'abord sur de très jeunes inflorescences. Mais leur petitesse et leur fragilité nous ont obligée à travailler sur du matériel fixé. L'enroulement en crosse de l'inflorescence rendant les coupes obliques, il a fallu procéder à des reconstitutions. L'ordre d'apparition des bractées et des sépales a été confirmé par une étude ontogénique. Ces observations préalables ont permis de comprendre les dispositions adultes.

1. L'inflorescence simple, encore à l'état jeune, comprend des bractées et des fleurs disposées suivant quatre rangées (ABCD, *fig.* 1). Chaque protubérance florale (ici 5) naît opposée à une bractée (ici α''''), alternativement dans deux plans de symétrie orthogonaux, réservant ainsi, chaque fois, un bourgeon axillaire (mi) très précoce. L'axe floral ne forme pas de bractée avant ses cinq sépales successifs. La disposition de ces derniers permet de tracer deux ou trois hélices, deux fleurs consécutives étant antidromes (sépales enroulés en sens contraire) (*fig.* 2). Il n'existe pas de contiguïté entre l'un des sépales d'une fleur (ou son segment) et la bractée opposée. A l'état adulte, les bractées et les axes floraux s'alignent sur quatre génératrices de l'axe sympodial (*fig.* 3). Cette inflorescence correspond donc à une cyme unipare scorpioïde ([2]), le terme d'hélicoïde étant plus justement employé pour la disposition en hélice des bractées d'une cyme unipare ([1]).

2. Nous avons observé sur les inflorescences ramifiées les complications suivantes (les diagrammes sont notés suivant la nomenclature classique) : 1° La ramification de la cyme a lieu au niveau de l'axe floral 1 (*fig.* 4). Une bractée supérieure β s'ajoute à la bractée normale α (pour Eichler, β serait la bractée normale, α surajoutée) et β axile, quand elle est fertile, une cyme unipare scorpioïde supplémentaire. Dans cette cyme double, les fleurs 1 et 2 sont antidromes, rarement homodromes; 2° Ramifications aux niveaux des fleurs 1 et 2, ou sur un plus grand nombre de fleurs. La cyme bipare formée de cymes doubles successives se termine par des cymes scorpioïdes (*fig.* 5); 3° La ramification de la cyme unipare n'a lieu qu'au niveau de la fleur 2, la fleur 1 restant normale, sans bractée β. La bractée β' de 2 peut être stérile ou fertile (*fig.* 6). *La cyme hétérogène ainsi formée commence donc par une cyme unipare et se continue par une cyme scorpioïde double.* Ainsi, chez *D. intermedia*, les cymes doubles, sont formées, sur un ou plusieurs échelons, à partir d'une cyme unipare scorpioïde présentant

une bractée supplémentaire supérieure, située à la base d'un axe floral d'ordre variable. Cette bractée est le point de départ d'une cyme unipare scorpioïde supplémentaire dont le développement est moindre que celui de la cyme principale développée à la base de la bractée inférieure. Cette cyme double est dite « ascendante » ([2]) et s'oppose ainsi à la cyme « descendante » (*fig.* 7).

D'après l'hypothèse phylogénétique classique, les cymes étudiées seraient des cymes bipares incomplètes variées, dérivées d'une cyme bipare ascendante théorique à fleurs 1 et 2 antidromes, mais comportant une variante où 1 et 2 sont homodromes. Par avortement du bourgeon axillaire supérieur, et diminution du nombre des sépales de ses fleurs ([2]), celle-ci aboutirait à une cyme unipare scorpioïde du type *D. intermedia* (*fig.* 8); alors que généralement, le passage de la cyme bipare à la cyme unipare aurait lieu par avortement du bourgeon axillaire inférieur ([3]).

En conclusion, l'inflorescence en cyme unipare scorpioïde de *D. intermedia* est capable de devenir momentanément bipare, à des degrés plus ou moins complexes, suivant l'âge de la plante.

([1]) A. Favard, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1224. Nous avons repris à tort le terme de cyme hélicoïde dans cette Note précédente.
([2]) L. et A. Bravais, *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 7, 1837, p. 193.
([3]) R. Nozeran, *ibid.*, 16, 1955, p. 57.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de l'acide α-phénoxy-isobutyrique sur l'absorption d'eau par les tubercules de Topinambour.* Note de M. **Robert Esnault**, présentée par M. Raoul Combes.

Les résultats présentés montrent que l'acide α-phénoxy-isobutyrique se comporte comme une anti-auxine : il inhibe compétivement l'action de l'acide β-indole-acétique sur l'absorption d'eau de disques de tubercules de Topinambour.

Depuis les premiers travaux de D. H. Reinders ([1]), l'influence de substances auxiniques, telles que les acides indole-acétique et naphtalène acétique, sur l'absorption d'eau par les tissus a fait l'objet de nombreuses études, notamment celles de D. P. Hackett et K. V. Thimann ([2]).

D'autre part, les recherches de H. Burström ([3]), permettent de penser que les dérivés isobutyriques se comportent comme des anti-auxines.

Nous prenons le terme anti-auxine dans le sens défini par un Comité de physiologistes américains ([4]) : « les anti-auxines sont des composés qui inhibent compétitivement l'action des auxines ».

Pour les mesures d'absorption d'eau, nous utilisons des tubercules de Topinambour soumis à l'action de l'acide β-indole-acétique, en tant

qu'auxine, et à celle de l'acide α-phénoxy-isobutyrique (POIB), en tant qu'anti-auxine ([5]).

La technique de mesure est celle mise au point par Hackett et Thimann ([2]) : pesée tous les deux jours de disques de 1 cm de diamètre et 1 mm d'épaisseur. Pour chaque solution envisagée, nous utilisons cinq boîtes de dix disques. La pénétration d'eau, traduite par un accroissement de poids, est exprimée en « pour-cent d'augmentation du poids frais par rapport au poids initial ».

Résultats. — 1° Dans une première série d'expériences, nous comparons la sensibilité à l'acide β-indole-acétique (IAA) de deux variétés de tubercules :

— un tubercule d'aspect fusiforme, *Hélianthus tuberosus* var. *Mangini*;

— un tubercule d'aspect noueux, *Helianthus tuberosus* var. *Rouge de Gouvieux*, prélevés dans le courant du mois de janvier.

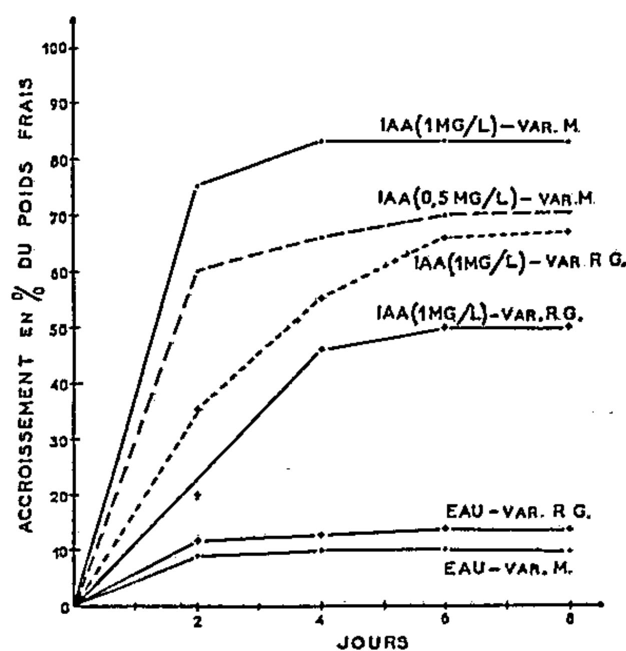


Fig. 1. — Accroissement, en fonction du temps, du poids frais, en pour-cent du poids initial, de disques de deux variétés de Topinambour (variété *Mangini* : var. M. et variété *Rouge de Gouvieux* : var. R. G.), séjournant sur de l'eau et sur de l'acide β-indole-acétique (IAA, 1 et 0,5 mg/l).

L'examen des courbes de la figure 1, montre que le tubercule fusiforme (var. *Mangini*) donne, pour de mêmes taux d'auxines, des croissances par absorption d'eau plus grandes que la variété *Rouge de Gouvieux*. De plus, pour cette dernière, la concentration de 1 mg/l d'IAA provoque une absorption d'eau moindre que la concentration de 0,5 mg/l. Pour la suite des essais, nous avons donc choisi la variété *Mangini*.

2° Dans une seconde série, nous soumettons des disques, les uns à l'action de l'IAA en solution à 1 et 10 mg/l, les autres à celle du POIB à 10 et 100 mg/l. La figure 2 illustre les résultats obtenus.

Nous observons des différences très nettes dans l'action de ces deux composés : si l'IAA provoque un accroissement de poids très important, le POIB, par contre, a une action pratiquement négligeable. Donc, le POIB

n'exerce, pour ce qui concerne la croissance des tubercules, pratiquement aucune fonction d'auxine.

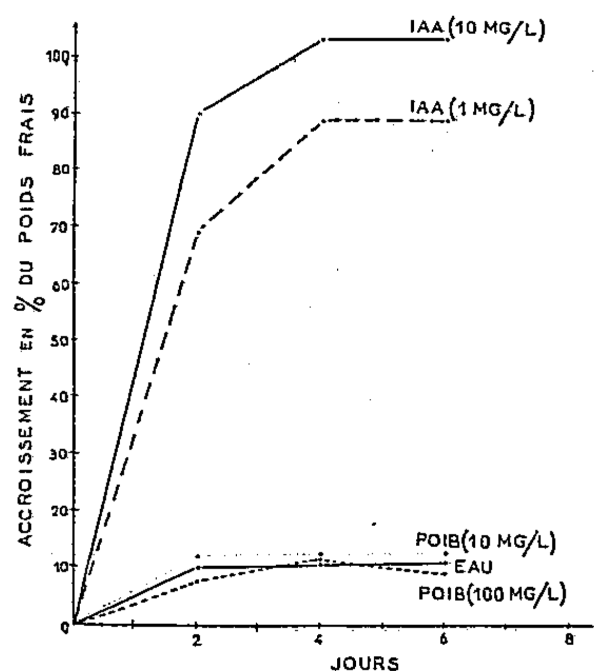


Fig. 2. — Action comparée des acides β-indole-acétique (IAA) et α-phénoxy-isobutyrique (POIB) : Accroissement, en fonction du temps, du poids frais, en pour-cent du poids initial, de disques de Topinambour séjournant sur de l'eau, sur de l'IAA (10 et 1 mg/l) et sur du POIB (100 et 10 mg/l).

3° Dans une série complémentaire, les disques sont mis à séjourner sur des solutions contenant à la fois de l'IAA et du POIB. Les figures 3

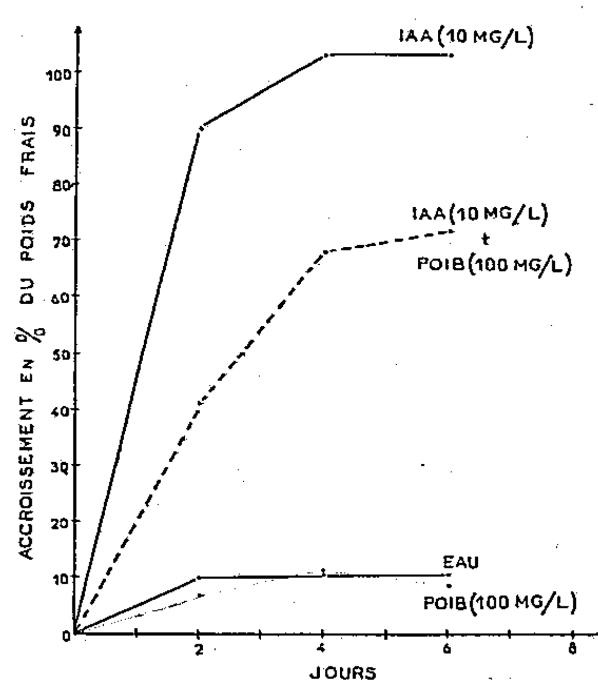


Fig. 3.

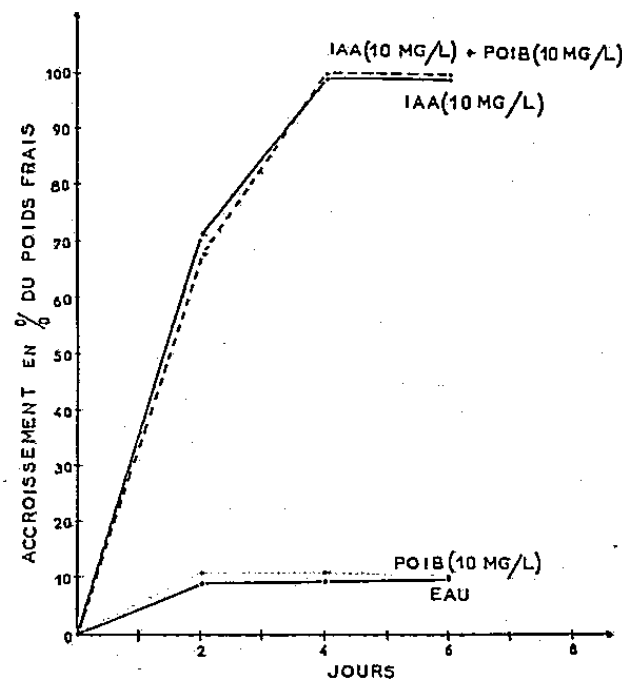


Fig. 4.

Fig. 3 et 4. — Interaction entre les acides β-indole-acétique (IAA) et α-phénoxy-isobutyrique (POIB) : Accroissement, en fonction du temps, du poids frais, en pour-cent du poids initial, de disques de Topinambour.

Fig. 3 — Disques séjournant sur de l'eau, sur de l'IAA (10 mg/l) et sur de l'IAA (10 mg/l) plus du POIB (100 mg/l).

Fig. 4. — Disques séjournant sur de l'eau, sur de l'IAA (10 mg/l) et sur de l'IAA (10 mg/l) plus du POIB (10 mg/l).

et 4 sont relatives à des solutions dont les concentrations sont respectivement de :

IAA, 10 mg/l ($5,7.10^{-5}$M) + POIB, 100 mg/l ($5,5.10^{-4}$M),

IAA, 10 mg/l (») + POIB, 10 mg/l ($5,5.10^{-5}$M).

Ces courbes montrent que le POIB n'est capable de restreindre l'absorption d'eau provoquée par l'IAA que si sa concentration est fortement supérieure à celle de l'IAA. Par exemple, quand elle est dix fois supérieure, la réduction d'absorption d'eau est de 32 % par rapport à celle due à l'IAA seul. L'action du POIB présente donc les caractères d'une inhibition par compétition, autrement dit, ceux d'une anti-auxine.

Conclusion. — Les résultats présentés permettent de conclure à une action anti-auxinique de l'acide α-phénoxy-isobutyrique. Celui-ci, à lui seul, n'a aucune influence sur l'absorption d'eau par les tubercules de Topinambour, mais il inhibe, de façon compétitive, l'action de l'acide β-indole-acétique sur le phénomène envisagé.

(1) *Proc. Koninkl. Akade. Wetensch. Amsterdam*, 41, 1938, p. 820.
(2) *Amer. J. Bot.*, 39, 1952, p. 553.
(3) *Physiol. Plantar.*, 4, 1951, p. 470.
(4) H. B. Tukey, F. W. Went, R. M. Muir et J. Van Overbeek, *Plant Physiol.*, 29, 1954, p. 307.
(5) Nous employons les abréviations suivantes : pour l'acide β-indole-acétique : IAA, pour l'acide α-phénoxy-isobutyrique : POIB.

(Laboratoire de Physiologie végétale, Sorbonne.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Variations de l'activité mésoxalique chez la Pomme de terre au cours de différents cycles végétatifs.* Note de Mlle **Claude Vinot**, transmise par M. Lucien Plantefol.

Les propriétés décarboxylantes des différents organes de la Pomme de terre peuvent évoluer fortement au cours d'un cycle végétatif donné. Elles sont considérablement modifiées au cours de cycles s'effectuant dans des conditions différentes.

La teneur en thiols-protéines et thiols solubles d'un organe végétal peut être estimée par son « *activité mésoxalique* », grâce à la propriété décarboxylante de ces groupes vis-à-vis de l'acide mésoxalique (1). Elle est élevée pour les stades méristématiques, faible lorsqu'on n'observe plus ni mitoses, ni allongement (2).

Il nous a paru utile d'étudier la Pomme de terre chez laquelle le tubercule joue un rôle déterminant au début de la croissance des pousses feuillées, mais présente un comportement variable suivant qu'il est sain ou virosé (3). La composition chimique différente dans ces deux cas (4) conduit à utiliser deux modes de référence complémentaires : activités rapportées, soit à 10 g de *poids sec* (valeur mésoxalique Vmx) (1), soit à 1 g d'*azote protéique* (V_1 mx).

1. Une première plantation de tubercules T_1 est faite en avril 1957 :

A. *Feuilles.* — Au moment de la pleine croissance des fanes, on a étudié les feuilles de deux séries de Bintje, issues de semences saines ou virosées (enroulement). Le tableau I montre que, pour des feuilles d'âge et de taille aussi comparables que possible, il n'y a pas de différence significative entre les lots.

B. *Tubercules* T_1. — Les tubercules analysés au cours de l'hiver 1956-1957, jusqu'à l'époque de la plantation, présentent, au laboratoire, un début de croissance des germes. Les valeurs observées sont faibles, quelle que soit la variété (Bintje, Sirtema), ou l'origine : V_1 mx inférieures à 50.

TABLEAU I.

Feuilles, Var. *Bintje*. (Plantation : 8 avril; récolte : 23 mai 1957.)

Nature des feuilles.		N protéique. Mat. sèche (%).	N total (%).	V mx/10 g mat. sèche.	V_1 mx/1 g N protéique.
Saines	Jeunes	5,76	86	31	54
	Moyennes	5,11	85	29	57
	Agées	4,49	82	29	64
Enroulées	Jeunes	5,17	80	28	53
	Moyennes	5,81	83	28	57
	Agées	4,49	85	29	66

TABLEAU II.

Tubercules T_2, Var. *Bintje* (*examinés entiers*).

Date des récoltes.	Catégories.	N protéique. Mat. sèche (%).	N total (%).	V mx/10 g mat. sèche.	V_1 mx/1g N protéique.
Première plantation : 8 avril 1957.					
A. 8 juin 1957	G	0,73	66,5	29,5	400
	P	0,80	68	28	350
B. 3 juillet 1957	G	0,69	62	14,5	210
	M	1,00	67	13	130
	P	0,86	71	11,5	134
	E G	0,45	36	14	311
	E M	1,05	58	14	133
	E P	1,49	73	12	80
C. 17 juillet 1957 :					
1° Examen immédiat	G	0,94	64	17	180
	P	0,78	54	16	205
2° » le 18 sept. 1957	G	0,83	57	3	36
	P	0,90	51	3	33
Deuxième plantation : 17 juillet 1957.					
16 septembre 1957	G	0,95	69	5	53
14 octobre 1957	G	1,13	82	4	35

Catégories : G, gros tubercules; M, moyens; P, petits; E, enroulement.

Une étude détaillée des tubercules zone par zone a montré de légères différences, notamment entre la couronne et le talon.

Tubercules T_2. — Provenant de semences comparables aux tubercules des lots T_1, la première récolte (tubercules T_2, tableau II), deux mois après la plantation, donne des valeurs V_1 mx très élevées, voisines de 350 (A). Celles-ci restent fortes pendant plus d'un mois (B, C_1). Les tubercules du 17 juillet (C_2) gardés deux mois en clayettes présentent un début de croissance des germes. Les valeurs mésoxaliques, V_1 mx, sont à nouveau faibles, 35 en moyenne.

On ne peut tirer de conclusions définitives sur l'influence de l'enroulement. Les tubercules sains (G), égaux aux virosés de taille maximale, ne leur sont pas équivalents. Si l'on se réfère à la récolte saine entière, ce ne sont pas les plus gros; leurs dimensions les rapprochent plutôt des moyens (M). D'autre part, les valeurs mésoxaliques V mx n'indiquent que des différences non interprétables. Enfin, une attaque de Mildiou a pu perturber nos comparaisons, les plantes enroulées paraissant plus atteintes.

Par contre, des variations importantes apparaissent dans les tubercules d'un même lot au cours de leur évolution.

2. Une deuxième plantation est faite en juillet 1957, à partir de tubercules T_1 provenant du lot partiellement utilisé au printemps. Dix jours avant la plantation, chez ces tubercules égermés deux fois au lieu d'une, les valeurs mésoxaliques V_1 mx sont fortes, de l'ordre de 200.

Cette seconde culture ne nous a pas permis de retrouver les résultats précédents :

A. *Feuilles*. — L'activité mésoxalique des feuilles moyennes prises comme type est beaucoup plus faible qu'aucune de celles observées en mai. Ces valeurs, obtenues deux mois après la plantation, au lieu d'un mois et demi, confirment que l'activité mésoxalique des limbes diminue à la fin de la végétation (1).

B. *Tubercules* T_2. — 1° Les tubercules T_2 de toutes tailles, récoltés dès le 16 septembre, présentent des valeurs faibles, comme pour un début de germination. Les arrachages ultérieurs n'apportent pas de fait nouveau.

2° Presque tous les tubercules germent immédiatement. Dans des *conditions favorables* les germes s'accroissent nettement, sinon ils ne s'allongent pas. On peut conclure à une absence de dormance que masque partiellement une croissance « paresseuse ».

Conclusions. — Les particularités des cultures deux mois après la plantation permettent d'expliquer les différences observées; en juin, les pousses feuillées sont en pleine croissance, les gros tubercules encore rares. En septembre, les fanes, plus nombreuses par plant, ont fini de croître; on note quelques fleurs; les gros tubercules sont nombreux. Ceci tend à montrer

que la plantation estivale a subi une accélération notable du rythme de végétation. Les observations de divers auteurs ([4]) sur l'influence de l'âge et des conditions de conservation des semences confirment ce point de vue.

L'étude des groupes thiols chez la Pomme de terre n'a pas montré de perturbations dues aux virus. Par contre, elle révèle des variations considérables dans la teneur ou la réactivité des thiols ([1]) au cours d'un cycle végétatif donné.

Pour des cycles différents, des influences telles que l'état physiologique du tubercule de semence T_1 ou la saison, semblent déterminantes.

([1]) G. Brunel-Capelle, *Thèse Sciences*, Paris, 1955.

([2]) G. Brunel-Capelle, *Bull. Soc. Franç. Phys. Végét.*, 2, 1956, p. 91-109; M. Goas, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1663; 242, 1956, p. 543.

([3]) J. Pavillard, *Thèse Sciences*, Paris, 1953; *Proc. 2nd Conf. on Potato Viruses Diseases*, Lisse-Wageningen, 1954, p. 178-184.

([4]) Barton Wright et Mc Bain, *Ann. Appl. Biol.*, 20, 1933, p. 549-589; Y. Coïc, *Ann. agron.*, 15, 1945, p. 86-109.

([5]) P. Madec et P. Perennec, *Ann. de l'Amélioration des plantes*, 4, 1955, p. 555-574; Kojiro Kawakami, *Physiological aspects of Potato seed tubers*, 1952, Sayama, Japan.

(*Laboratoire de Physiologie végétale, Faculté des Sciences, Toulouse.*)

ANATOMIE BIOMÉTRIQUE. — *Relations entre le poids, la taille et quelques mesures circonférentielles chez un groupe de Nord-Africains.* Note de MM. **Pierre Vassal** et **Henri Pineau**, présentée par M. Robert Courrier.

Dans un travail précédent, nous avons étudié de façon systématique les relations concernant les circonférences des différents segments du corps, chez un groupe de jeunes Français. Nous présentons ici une étude similaire sur un groupe de Nord-Africains.

Nous avons utilisé les caractères suivants : le poids; cinq périmètres dont trois concernant des parties molles : circonférences pelvienne, scapulaire, maximum du bras et deux périmètres osseux : ceux du poignet et de la tête; enfin la stature.

Notre série comprend 107 Nord-Africains vivant en France, âgés de 18 à 74 ans, que nous avons eu l'occasion d'examiner à l'hôpital Franco-Musulman de Bobigny.

Le tableau I donne les principales caractéristiques du groupe : moyennes, écarts types, coefficients de variabilité de Pearson et amplitudes pour chacun des caractères.

Nous avons étudié l'influence de l'âge :

1° En calculant les corrélations entre caractères et âge. On obtient :

r (poids/âge) = 0,08; r (pelvien/âge) = 0,04, ect.; r (stature/âge) = 0,12. Ces corrélations sont nulles.

2° En séparant la série totale en deux groupes sensiblement égaux d'environ 50 sujets, de 18 à 30 ans et de 31 à 74 ans. Pour chacun des caractères, le calcul des moyennes montre effectivement qu'il n'y a pas déplacement du point moyen d'un groupe à l'autre. Par contre, les écarts types *augmentent* avec l'âge.

TABLEAU I.

Groupe de 107 Nord-Africains.

	Moyenne.	Écart-type.	V.	Amplitude.
Age	36 ans 3 m	13 ans	–	18 – 74
1. Poids (kg)	59,86	8,63	14,4	42 – 96
2. Périmètre pelvien (cm)	88,95	5,47	6,1	76 –109
3. » scapulaire »	105,70	5,86	5,5	94 –126
4. » bras »	25,06	2,31	9,2	19,5– 33,5
5. » poignet »	16,01	0,94	5,9	13,8– 18,4
6. » tête »	55,48	1,80	3,2	51,5– 61
7. Stature (cm)	166,16	5,97	3,6	150 –184

Ainsi les moyennes sont comparables à celles établies chez l'adulte français. On s'aperçoit que ces moyennes sont toutes inférieures chez le Nord-Africain et spécialement en ce qui concerne le périmètre maximum du bras. Cependant, les marges de variation des mesures sont approximativement comparables, dans les deux séries, ce qui exclut par conséquent la présence de répartitions gaussiennes.

TABLEAU II.

Intercorrélations r de Bravais-Pearson. Groupe de 107 Nord-Africains.

	2.	3.	4.	5.	6.	7.
1. Poids	0,90	0,82	0,75	0,71	0,47	0,53
	(0,91)	(0,83)	(0,74)	(0,59)	(0,53)	(0,59)
2. Périmètre pelvien	–	0,77	0,73	0,64	0,46	0,38
	–	(0,74)	(0,66)	(0,52)	(0,45)	(0,49)
3. » scapulaire	–	–	0,68	0,57	0,38	0,27
	–	–	(0,77)	(0,49)	(0,46)	(0,37)
4. » bras	–	–	–	0,68	0,36	0,19
	–	–	–	(0,52)	(0,36)	(0,20)
5. » poignet	–	–	–	–	0,41	0,38
	–	–	–	–	(0,22)	(0,23)
6. » tête	–	–	–	–	–	0,31
	–	–	–	–	–	(0,41)
7. Stature	–	–	–	–	–	–

Entre parenthèses, les valeurs correspondantes de la série française.

Par contre, comme les écarts types augmentent avec l'âge, aucune comparaison n'est possible (toute correction d'écart type à âge constant

restant illusoire) et, par suite, les coefficients de variabilité sont très élevés pour le poids et les périmètres, chez ce groupe de Nord-Africains.

Au tableau II figurent les corrélations *r* de Bravais-Pearson entre les caractères retenus. Ces corrélations confirment les résultats précédemment exposés pour les Français :

— intercorrélations élevées entre les périmètres et le poids;

— corrélations plus faibles fournies par la stature.

La décomposition en facteur des corrélations entre périmètres et poids fait apparaître là encore un seul facteur général, indiqué au tableau III.

TABLEAU III.

Analyse factorielle des intercorrélations des périmètres et du poids.

Caractères.	Facteur I (*).	
1. Poids	0,96	(0,97)
2. Périmètre pelvien	0,91	(0,88)
3. » scapulaire	0,82	(0,89)
4. » bras	0,81	(0,80)
5. » poignet	0,75	(0,62)
6. » tête	0,49	(0,50)

(*) Un seul facteur rend compte des intercorrélations.
Entre parenthèses, les valeurs correspondantes du même facteur général de la série française.

En comparant ces derniers résultats à ceux de la série française, on constate que les valeurs en facteur général sont les mêmes sauf pour la circonférence du poignet qui donne une valeur plus élevée chez la série nord-africaine. Par suite, les corrélations sont sensiblement les mêmes dans les deux séries sauf en ce qui concerne le périmètre du poignet dont les corrélations sont systématiquement plus fortes chez le Nord-Africain.

Il convient d'attirer l'attention sur le fait qu'un caractère peut présenter une différenciation raciale, soit exclusivement dans les relations à une variable (moyenne du périmètre maximum du bras), soit au contraire exclusivement dans les relations à deux variables (périmètre du poignet).

Conclusion. — L'étude des circonférences somatiques d'une série nord-africaine a permis de confirmer les résultats déjà établis pour une série française. Les très fortes corrélations des périmètres suivent un ordre hiérarchique conduisant à un seul facteur. Entre eux ainsi qu'avec le poids les corrélations des périmètres sont beaucoup plus faibles avec la taille.

(1) H. PINEAU et P. VASSAL, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1343.
(2) P. VASSAL et H. PINEAU, *L'Anthropologie*, 1958.

(*Laboratoires d'Anatomie de la Faculté de Médecine de Paris et Centre d'Études scientifiques de l'Homme du Centre National de la Recherche scientifique.*)

PHYSIOLOGIE. — *Développement testiculaire induit, chez le Pinson des montagnes, par la lumière artificielle ou l'injection d'hormones. La thyroxine paraît accroître la réactivité des testicules.* Note de MM. **Léon Vaugien** et **Marcel Vaugien**, transmise par M. Léon Binet.

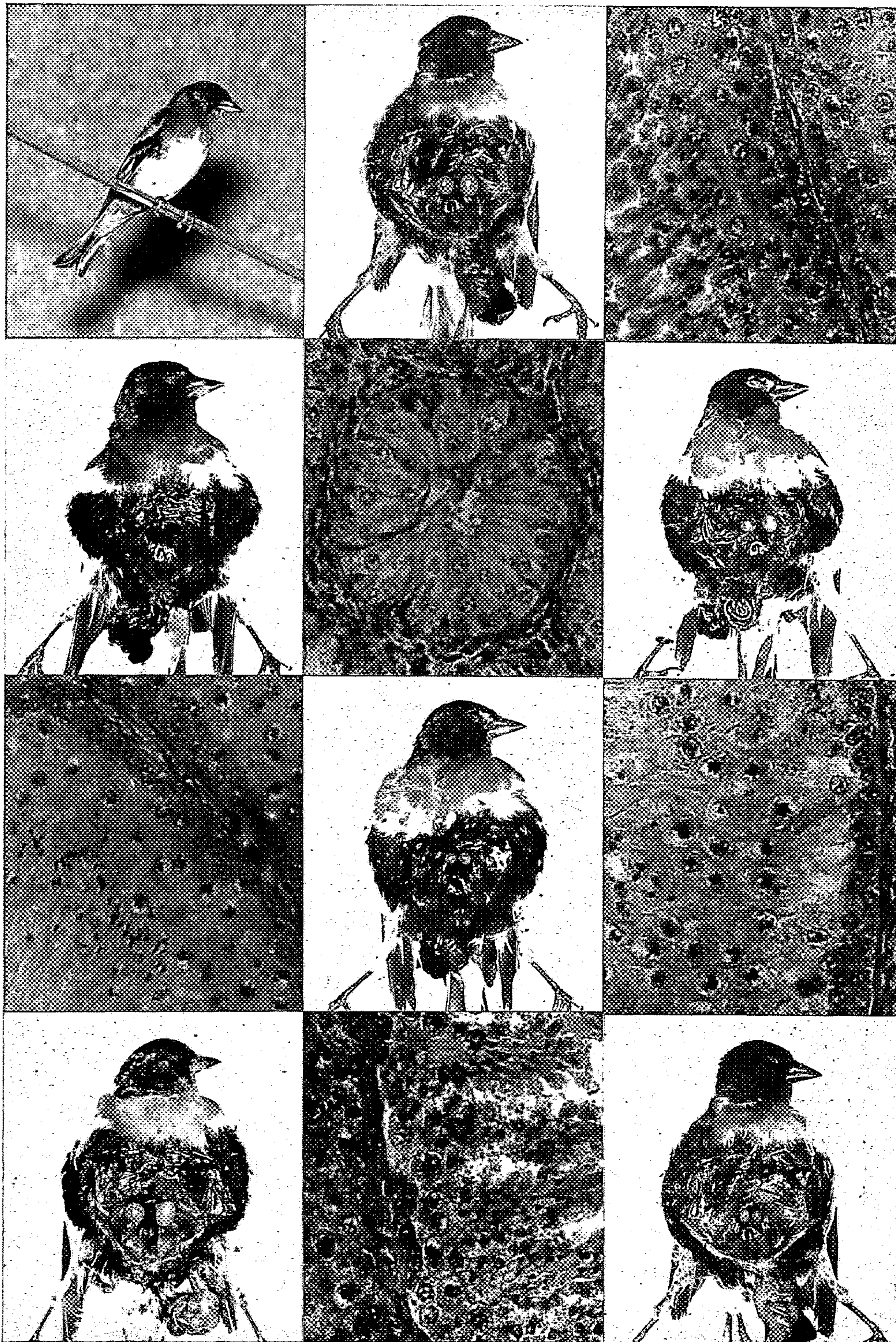
Le Pinson des montagnes — *Fringilla montifringilla* (L.) — niche, durant la belle saison, dans les régions septentrionales de l'Europe, puis effectue, en automne et en hiver, une migration d'aller et retour dans les régions méridionales.

Quarante-deux des mâles capturés en France lors de leur déplacement automnal vers le Sud, ont été éclairés, dès le milieu de janvier, 17 h par jour, à l'aide d'un tube fluorescent de 16 W. Les testicules des 12 sujets sacrifiés au 34e jour d'éclairement étaient en pleine activité : poids moyen 226 mg (extrêmes : 148-382 mg); l'examen histologique révélait la présence de spermatozoïdes dans tous les cas. Par contre, chez les témoins autopsiés à ce moment, les testicules étaient encore petits (moyenne 2,2 mg) et leurs tubes conservaient un aspect de repos.

Les prélèvements ultérieurs, effectués en avril et mai, attestaient une régression graduelle de la taille des testicules : en mai, les testicules pesaient moins de 8 mg tandis que ceux des témoins exposés à la lumière naturelle atteignaient la maturité (moyenne : 324 mg).

Le cycle expérimentalement déclenché paraît résulter d'une stimulation *temporaire* de la fonction gonadotrope préhypophysaire. En effet, l'apport d'une gonadotrophine, la gonadotrophine sérique de Jument gravide, provoque un développement similaire des glandes mâles : en janvier, les injections de 50 U. I. tous les 3 jours, durant 23 jours, alourdissent les testicules de 40 fois environ (poids moyen : 96 mg; ext. : 65-243 mg) et entraînent l'apparition de spermatozoïdes; le même traitement, institué en mai, au terme du cycle artificiel, restaure également toute la lignée séminale; la fonction endocrine de la gonade est elle-même sollicitée ainsi que le justifient les modifications de la pigmentation du bec qui vire progressivement du jaune au vert-bleu (1).

Le réveil sexuel du Pinson des montagnes peut aussi s'obtenir en hiver par des injections de thyroxine : 50 μg de cette substance, administrés tous les 3 jours durant 3 semaines, majorent toujours, mais avec de fortes variations individuelles, la masse des testicules : l'accroissement moyen atteint 11 fois en février et mars et aboutit, dans quelques cas, à la formation de spermatozoïdes. Ces résultats confirment les données recueillies récemment chez divers *nidicoles sauvages* : Moineau domestique, Serin des jardins, Pinson ordinaire (2).



1[re] *rangée* : de gauche à droite, Pinson des montagnes; mâle illuminé 34 jours, en janvier et février (test. 313 mg); testicule du même sujet, présence de spermatozoïdes.

2[e] *rangée* : témoin demeuré à la lumière naturelle, sacrifié en février (test. 4,2 mg); aspect de repos des testicules de ce témoin; mâle soumis, en février, à des injections de gonadotrophine équine (test. 180 mg).

3[e] *rangée* : testicules spermatogènes du sujet précédent; mâle soumis, en février, à des injections de thyroxine (test. 98 mg); coupe histologique révélant des spermatozoïdes chez ce sujet.

4[e] *rangée* : Pinson ayant reçu, en février, un mélange de gonadotrophine et de thyroxine (test. 376 mg); présence de spermatozoïdes dans les testicules du mâle précédent; mâle soumis, en février, à des injections de thyréostimuline (test. 71 mg).

L'effet de la thyroxine évoque la question de l'incidence de la fonction thyroïdienne sur le conditionnement des cycles sexuels, remarquablement nets chez les oiseaux sauvages. Il est intéressant de signaler, dans ce sens, que les injections d'un extrait hypophysaire thyréotrope de Porc ([3]) déterminent, en février, une croissance appréciable des testicules.

La thyroxine, contrairement à la gonadotrophine dont l'action est toujours positive, n'a pu restaurer ni la spermatogénèse des mâles revenus au repos, en mai, à la suite de l'éclairement prolongé, ni celle des pinsons recevant des injections de benzoate d'œstradiol. Ces résultats vérifient ceux que j'ai relatés chez le Moineau domestique et le Serin des jardins et accréditent l'idée émise antérieurement selon laquelle *la thyroxine agit de concert avec le mécanisme gonadostimulant.* En vue de préciser le lieu où s'établit cette collaboration, j'ai administré, respectivement, tous les 3 jours durant 21 jours, aux trois groupes de mâles constituant des séries échelonnées entre novembre et mars : 50 μg de thyroxine, 50 U. I. de gonadotrophine équine, le mélange des deux doses précédentes. Les trois types d'injections provoquèrent une augmentation du poids testiculaire qui s'accentua dans les séries plus tardives; la thyroxine suscita la réponse la moins importante; la thyroxine mélangée à la gonadotrophine majora de 1,1 à 1,7 fois l'effet de l'hormone équine employée seule ([4]). Si l'on remarque que cette majoration est également nette en automne, précisément lorsque l'action isolée de la thyroxine est faible, il semble que *le mode d'interaction de la thyroxine comporte une amélioration de la réactivité des testicules à la gonadotrophine équine.* Cette interprétation s'harmonise avec l'efficacité grandissante des traitements par la thyroxine effectués successivement durant la mauvaise saison : l'hormone *sensibiliserait* les testicules aux gonadotrophines endogènes dont le taux paraît en progression régulière, ainsi que le suggère l'accroissement naturel, *lent mais continu*, du poids des glandes mâles.

CONCLUSIONS. — 1. *La lumière artificielle déclenche en hiver la reprise sexuelle du Pinson des montagnes.*

2. *L'activité induite est temporaire; la régression des testicules, déjà commencée au troisième mois d'expérience, est complète après quatre mois.*

3. *La lumière paraît stimuler la fonction gonadotrope hypophysaire car l'injection d'une gonadotrophine, la gonadotrophine équine, provoque similairement le développement des glandes mâles.*

4. *Les injections de thyroxine faites à des périodes échelonnées de la mauvaise saison stimulent la spermatogénèse : l'intensité de la réponse croît de l'automne au printemps.*

5. *La thyroxine, administrée en mélange avec la gonadotrophine équine, majore notablement l'action de cette dernière.*

6. *L'ensemble des résultats suggère que l'incidence génitale de la thyroxine comporterait un accroissement de la réactivité des testicules aux gonadotrophines.*

(1) Ces transformations pigmentaires s'observent aussi durant la maturité saisonnière ou induite par l'illumination et aussi à la suite de l'injection de propionate de testostérone.

(2) L. VAUGIEN, *Bull. biol. Fr. Bel.*, 88, 1954, p. 302; L. VAUGIEN, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 205; P. BRISSON et L. VAUGIEN, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 364.

(3) Thyréostimuline « Endo », 7 injections de 30 U.H.L. échelonnées sur trois semaines. La préparation est considérée par les laboratoires d'origine comme dépourvue d'hormones gonadotropes.

(4) J'ai observé le même fait chez le Moineau domestique et le Serin des jardins.

(Laboratoire de Biologie animale, Faculté des Sciences de Rennes.)

PHYSIOLOGIE. — *Mise en évidence d'un délai dans la conduction de l'influx nerveux au niveau du ganglion rachidien du Lapin.* Note de M. **Patrick Mac Leod**, transmise par M. Léon Binet.

La transmission du message afférent à travers le ganglion rachidien est caractérisée par un délai d'environ 0,1 ms. Ce retard peut être attribué au neurone ganglionnaire qui, placé en dérivation sur la fibre nerveuse centripète, agit à la façon d'une ligne artificielle de télécommunications.

On sait, depuis les travaux de F. T. Dun (1), qu'il existe un retard dans la conduction de l'influx nerveux à travers le ganglion rachidien de la Grenouille : la traversée du ganglion entraîne un certain retard qui varie entre 0,09 et 0,12 ms et disparaît dès que le ganglion n'est plus en parfait état de survie. Ainsi Dun n'a pu l'observer qu'après avoir substitué à la solution de Ringer qu'il employait au début, le liquide de Boyle et Conway qui est enrichi en potassium et saturé avec le mélange CO_2 5 % + O_2 95 %, ou carbogène.

Aucune expérience analogue n'ayant, à notre connaissance, été entreprise sur des Mammifères, il était intéressant de rechercher s'il existe un délai du même type au niveau du ganglion rachidien du Lapin.

Technique. — On isole une paire de préparations identiques, comportant chacune : 5 à 7 cm de nerf sciatique, le 7e nerf lombaire, le ganglion rachidien et la racine sensitive correspondante, soigneusement débarrassés de toute trace de méninges, sang et tissu conjonctif.

Une des préparations est mise en attente dans la solution de Krebs à 38°, sous carbogène, tandis que l'autre est immédiatement placée sur les électrodes, dans une petite enceinte maintenue à 38° et contenant du carbogène saturé d'humidité.

La disposition des électrodes est représentée par le schéma. La stimu-

lation est fournie par une décharge de condensateur, la compensation de l'artefact de stimulation étant réalisée au moyen d'un pont de Bishop (*fig.* 1).

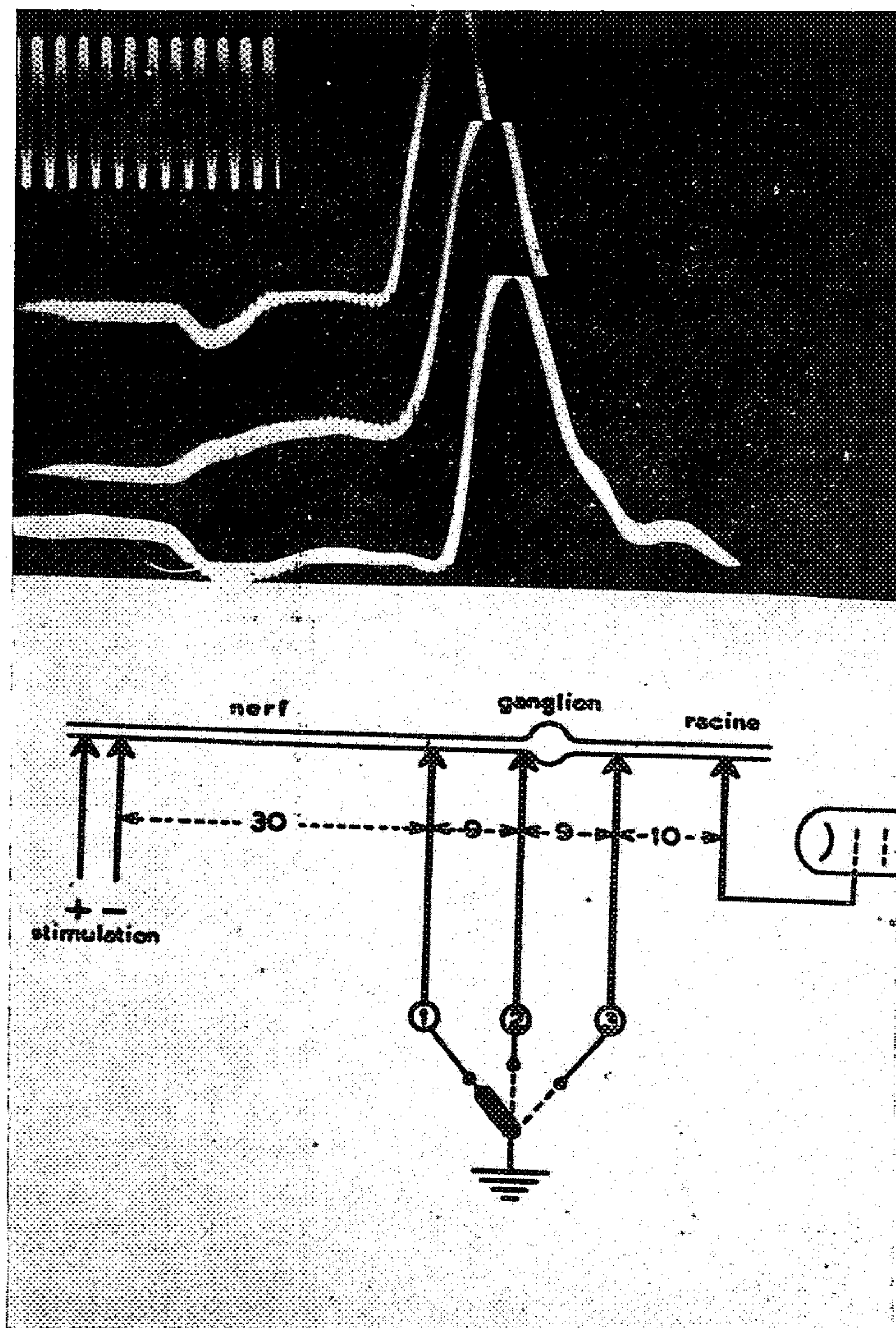


Fig. 1.

En bas : disposition des électrodes; les chiffres indiquent les distances en millimètres. Le commutateur permet de mettre en circuit l'une des trois électrodes au choix.

En haut : on a superposé les oscillogrammes correspondant aux trois positions du commutateur, en plaçant les artefacts de stimulation sur une même verticale.

Dans le coin en haut et à gauche, 10 000 c/s.

Dans cette expérience, le délai était de 0,15 ms.

Le balayage de l'oscillographe est déclenché 1 ms avant la stimulation.

Résultats. — Le nombre des expériences n'a pas été assez grand pour

permettre une expression statistique des résultats. Néanmoins on a pu observer les faits suivants :

— une fois sur deux, il n'y a aucun délai, c'est-à-dire que les temps de conduction, mesurés par différences entre les électrodes 1-2 et 2-3 sont rigoureusement égaux;

— quand le délai existe, c'est-à-dire quand le temps de conduction entre les électrodes 2 et 3 est plus grand que celui entre 1 et 2, c'est toujours sur le premier ganglion examiné, jamais sur le témoin conservé 30 à 40 mn dans le liquide de Krebs;

— ce délai ne persiste jamais plus d'une demi-heure, quelles que soient les précautions prises, sa disparition est progressive;

— sa durée initiale varie autour de 0,1 ms. La valeur la plus élevée a été de 0,17 ms, la plus faible de 0,03 ms. Cette dernière valeur correspond à la limite de résolution temporelle de l'appareillage utilisé.

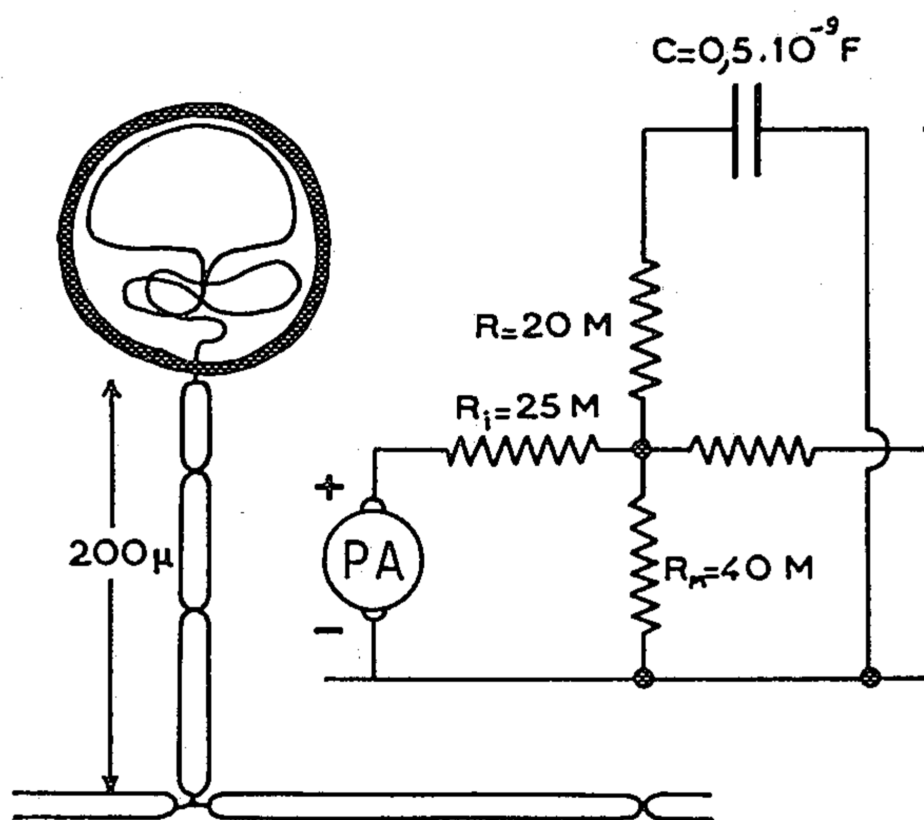


Fig. 2.

A gauche : schéma du neurone ganglionnaire avec sa capsule conjonctive et son axone bifurqué (d'après Ramon y Cajal).

A droite : circuit électrique équivalent.

R_m, résistance de la membrane de Nt; R_i, résistance de l'axone entre deux nœuds voisins; R, résistance de la portion d'axone qui relie Nt au soma; C, capacité de la membrane somatique; PA représente le potentiel d'action du nœud qui précède immédiatement Nt; 0,1 ms après son début, PA atteint 20 mV.

En l'absence du shunt C—R, la dépolarisation transmise électroniquement à la membrane de Nt serait alors de $(20 \times 40)/(40 + 25) = 12{,}3$ mV.

Si l'on considère C comme un court-circuit (ce qui est légitime étant donné la constante de temps RC qui est très grande par rapport à la durée du phénomène), on voit que la résistance R_m est shuntée par 20 MΩ. Cela lui donne une valeur apparente : $R'_m = (20 \times 40)/(20 + 40) = 13{,}3$ MΩ. La chute de potentiel aux bornes de R_m n'est donc, en réalité, que de $(20 \times 13{,}3)/(25 + 13{,}3) = 6{,}9$ mV.

Discussion. — L'existence d'un retard d'au moins 0,1 ms lors de la traversée du ganglion rachidien du Lapin par l'influx centripète paraît ainsi démontrée en ce qui concerne les fibres les plus rapides. La grandeur

de ce délai semble être en fonction directe du « bon état » du neurone ganglionnaire. En effet, chaque fois qu'on n'a pas observé de délai, on a pu expliquer son absence, soit par le vieillissement de la préparation, soit par un incident opératoire (syncope, apnée, hémorragie).

L'hypothèse la plus simple est de supposer que c'est l'hyperpolarisation relative du neurone ganglionnaire qui agit à la manière d'un anélectrotonus et retarde l'influx pendant son trajet intraganglionnaire.

Dans un neurone en T comme celui qui nous occupe, le message afférent peut atteindre directement les centres médullaires, sans avoir à traverser le soma, qui est tout de même activé, mais après le passage de l'influx (Svætichin) ([2]). Au moment où celui-ci atteint le nœud de Ranvier bifurqué, le soma qui n'est pas encore activé, agit comme un shunt formé de la capacité (qu'on peut évaluer à $0{,}5.10^{-9}$ F) de sa membrane, en série avec la résistance (qu'on peut évaluer à $2.10^{7}\,\Omega$) de la portion d'axone qui le relie au nœud. Un tel circuit a une constante de temps de 10 ms. Pour un intervalle de 0,1 ms, ordre de grandeur du temps de conduction de l'influx entre deux nœuds voisins (Tasaki) ([3]) la capacité peut donc être assimilée à un court-circuit.

Le schéma de la figure 2 démontre que la présence de la cellule en dérivation a pour effet de diviser à peu près par deux la dépolarisation induite dans le nœud bifurqué par l'activation de son voisin immédiat. Par conséquent, le seuil est atteint en deux fois plus de temps, le temps de conduction internodal passe d'environ 0,1 à 0,2 ms et l'influx afférent est retardé d'environ 0,1 ms.

([1]) F. T. Dun, *J. Physiol.*, 127, 1955, p. 252.
([2]) J. C. Svaetichin, *Acta Physiologica scandinavica*, 24, 1951, suppl. 86.
([3]) I. Tasaki, *Nervous transmission*, C. C. Thomas, Springfield (Illinois), 1953.

(Laboratoire de Physiologie des Fonctions de la Faculté des Sciences de Paris.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Action de différents alcaloïdes de l'ergot sur la formation du déciduome chez les rats en pseudogestation.* Note (*) de M. **Moses Chaim Shelesnyak**, transmise par M. Robert Courrier.

Il a été démontré qu'une seule injection sous-cutanée d'éthanesulphonate d'ergotoxine, administrée à des rattes en pseudogestation au moment où l'utérus de ces rattes est irrité pour produire des déciduomes, supprime la réaction déciduale ([1]).

L'apparition précoce des signes vaginaux d'œstrus chez les rattes en gestation ou en pseudogestation traités par l'ergotoxine ([2]), le fait que

l'administration de progestérone s'oppose à la suppression de la réaction déciduale [1], [3], font penser que l'ergotoxine interfère avec l'état hormonal [4], [5].

Pour préciser le mécanisme de cette action de l'ergotoxine, une série de recherches ont été faites. Elles nous ont conduit aux déductions suivantes :

a. il ne semble pas y avoir d'action compétitive entre l'ergotoxine et la progestérone au niveau de l'utérus [3];

b. l'ergotoxine ne possède pas d'action œstrogène, ni gonadotrope [6];

c. l'ergotoxine, en quantité suffisante pour interrompre la gestation lors de l'implantation par suppression de la réaction déciduale, n'altère pas la teneur en gonadotrophine de l'hypophyse [7];

d. la surrénale ne participe pas à ce phénomène, puisque l'interruption précoce de la gestation par l'ergotoxine s'obtient également chez les rattes surrénalectomisés [3];

e. l'action nocive de l'ergotoxine sur la gestation peut être abolie en administrant de la progestérone exogène à la ratte, ce qui rétablit l'évolution normale de la gestation [4]; on aboutit au même résultat en augmentant la progestérone endogène par la stimulation de l'activité lutéinique grâce à un traitement par la prolactine [8].

Les recherches ont été poursuivies pour étudier ce phénomène avec différentes substances du groupe des alcaloïdes de l'ergot.

Les alcaloïdes de l'ergot peuvent être divisés en trois séries principales [9]. Tous ont en commun un noyau d'acide lysergique.

L'action inhibitrice sur le déciduome a été étudiée avec dix alcaloïdes différents de l'ergot, naturels ou dihydrogénés, et également avec l'acide *d*-lysergique.

Méthode et matériel. — Des rattes albinos (180-200 g) ont été utilisées [10]. La pseudogestation est produite par la stimulation électrique du col au quatrième jour du frottis vaginal leucocytaire [11]; les animaux sont opérés sous anesthésie à l'éther et une corne de l'utérus est traumatisée par grattage pour produire le déciduome. On donne en même temps une injection sous-cutanée unique de l'alcaloïde de l'ergot à étudier [1]. 96 h après le traumatisme utérin, l'animal est sacrifié et l'utérus examiné. Aucun effort n'est fait pour découvrir des nids microscopiques de cellules déciduales, s'il n'existe pas de déciduome macroscopiquement évident.

La dose standard de 1 mg est donnée dans 1 ml d'excipient. Si les substances sont combinées, on utilise les composants à dose égale, et l'on injecte une dose totale de 1 mg. Les corps insolubles dans l'eau sont administrés dans l'éthanol, d'autres dans le sérum physiologique. La quantité choisie est considérée comme valable puisqu'elle représente plus de cinq

fois la dose d'ergokryptine nécessaire pour interrompre la gestation à son début ([10]). Trois animaux furent utilisés dans chaque essai.

Résultats. — Le tableau montre que seuls les membres naturels du groupe de l'ergotoxine sont efficaces. En d'autres expériences du laboratoire, l'éthanesulphonate d'ergotoxine ou un mélange à parties égales de méthane-sulphonate d'ergocristine, d'ergocornine et d'ergokryptine, ont entraîné une suppression presque complète de la réaction déciduale dans plus de 100 cas.

Substances administrées.	Nombre de déciduomes supprimés par série de trois animaux.
Groupe de l'ergotoxine.	
Ergotoxine (éthanesulphonate)	3
Ergokryptine (méthanesulphonate)	3
Ergocornine (méthanesulphonate)	2
Ergocristine (méthanesulphonate)	0
E-cornine (m.) + E-kryptine (m.) et E-cristine (m.) (mélange à parties égales)	3
E-cornine (m.) et E-kryptine (m.)	3
E-kryptine (m.) et E-cristine (m.)	3
E-cornine (m.) et E-cristine (m.)	2
Groupe de l'ergotoxine (hydrogénés).	
DHE-cornine (m.), DHE-kryptine (m.) et DHE-cristine (m.)	0
Dihydroergokryptine (méthanesulphonate)	0
Dihydroergocornine (méthanesulphonate)	0
Dihydroergocristine (méthanesulphonate)	0
DHE-kryptine (m.) et DHE-cristine (m.)	0
DHE-cornine (m.) et DHE-cristine (m.)	0
Groupe de l'ergotamine.	
Ergotamine (tartrate naturel)	0
Dihydroergotamine (méthanesulphonate)	0
Groupe de l'ergobasine.	
Ergobasine (tartrate naturel)	0
Méthylergobasine (tartrate, Methergin-Sandoz)	0
Acide lysergique (0,5 mg)	0

Pour les composés étudiés individuellement, l'ergokryptine semble être la plus efficace pour supprimer le déciduome. L'acide lysergique, noyau des alcaloïdes de l'ergot, est incapable de supprimer la réaction déciduale.

Discussion. — Malgré les recherches faites depuis la première observation d'un empêchement du déciduome chez la Ratte pseudogestante par une injection sous-cutanée unique d'éthanesulphonate d'ergotoxine ([1]), ([3]), aucune explication précise n'a pu être donnée. Il semble que l'alcaloïde

de l'ergot empêche la progestérone endogène (ou ses précurseurs) d'accomplir leur rôle physiologique ([10]), ([8]). Étant donné les multiples actions pharmacologiques des alcaloïdes naturels ou hydrogénés de l'ergot ([12]), ([13]), ([14]), il semblait essentiel d'isoler tout d'abord les composés actifs. Deux voies s'offraient : l'action empêchante sur la gestation et la pseudogestation, ou la suppression du déciduome dans l'endomètre progestatif. L'inhibition du développement décidual était la technique la plus simple.

Les résultats de cette étude orientent la recherche chez la Ratte vers le groupe de l'ergotoxine des alcaloïdes de l'ergot. Leur structure suggère que les composés intéressés sont ceux qui se scindent en donnant de l'acide diméthyl-pyruvique. Il est difficile de comprendre la grande différence entre l'ergokryptine et l'ergocristine, car la seule variante est la présence de *l*-leucine dans l'ergokryptine et de *l*-phénylalanine dans l'ergocristine. Il n'est pas aisé non plus de comprendre l'action intermédiaire de l'ergocornine. L'étude des combinaisons des trois corps du groupe de l'ergotoxine conduira peut-être à une explication. Il est évident qu'il existe une relation entre la composition chimique et l'activité, mais le mécanisme n'est toujours pas précisé.

(*) Séance du 21 avril 1958.

([1]) M. C. Shelesnyak, *Amer. J. Physiol.*, 179, 1954, p. 301.
([2]) M. C. Shelesnyak, *Amer. J. Physiol.*, 180, 1955, p. 47.
([3]) M. C. Shelesnyak, *Proc. Soc. Exp. Biol. and Med.*, 87, 1954, p. 377.
([4]) M. C. Shelesnyak, *Acta Endocrinolog.*, 23, 1956, p. 151.
([5]) M. C. Shelesnyak, *J. Endocrinol.*, 14, 1956, p. 37.
([6]) M. C. Shelesnyak, *Proc. Soc. Exp. Biol. and Med.*, 94, 1957, p. 457.
([7]) M. C. Shelesnyak, *Endocrinology*, 60, 1957, p. 82.
([8]) M. C. Shelesnyak, *Acta Endocrinol.*, 27, 1958, p. 99-109.
([9]) A. Stoll, A. Hofman et B. Becker, *Helv. chim. Acta*, 26, 1943, p. 1602.
([10]) M. C. Shelesnyak, *Rec. Prog. Hormone Res.*, 13, 1957, p. 269.
([11]) M. C. Shelesnyak, *Anat. Rec.*, 49, 1931, p. 179.
([12]) R. Bircher et W. R. Schalch, *Helv. Physiol. et Pharm. Acta*, 6, 1948, p. 813.
([13]) E. Rothlin, *Bull. Schweiz. Akad. med. Wiss.*, 2, 1946-1947, p. 249.
([14]) E. Rothlin et R. Bircher, *Prog. Allergy*, 3, 1952, p. 434.

(Institut Weizmann, Rehovoth, Israël.)

BIOLOGIE. — *Croissance et bourgeonnement des colonies de* Bugula neritina *L.* Note de M. Yves Aymes, présentée par M. Maurice Caullery.

Lorsque des fragments de colonies adultes de *Bugula neritina* sont conservés au laboratoire en eau non renouvelée, le bourgeonnement de nouveaux zoïdes par les extrémités des rameaux cesse immédiatement.

Dans les mêmes conditions, le bourgeonnement de zoïdes à partir de la larve cesse après formation d'une ou deux zoécies.

Ni l'aération, ni l'agitation de l'eau ne suffisent à déclencher le bourgeonnement qui est étroitement lié à l'apport alimentaire. Le renouvellement quotidien du contenu des récipients avec de l'eau provenant d'une calanque ne détermine aucune croissance. Par contre, le même renouvellement effectué avec de l'eau provenant du Vieux-Port suffit à assurer la croissance de jeunes colonies provenant de la fixation de larves, à raison d'un nouveau zoïde par jour par extrémité. J'ai obtenu, dans les mêmes conditions, la croissance de « rameaux adventifs » ([1]), détachés de leur souche d'origine. Cependant, le bourgeonnement terminal de rameaux de colonies adultes ne se produit pas dans ces conditions. Pour obtenir le bourgeonnement de ces rameaux adultes, il est nécessaire que l'eau portuaire soit soumise à un écoulement lent et continu. J'ai réalisé cette condition en réunissant par des siphons une série de récipients alimentés par un flacon renversé et contenant chacun un rameau. Le débit, réglé par le dernier siphon de la série est de 1, 1,5 ou 2 l par 12 h. Les organismes alimentaires en jeu sont, au moins pour une part, des Ciliés. On peut rendre une eau de calanque propre à la croissance en l'additionnant d'une culture de Ciliés.

Le taux de bourgeonnement peut être évalué par le nombre de zoïdes nouveaux apparus en 24 h sur les différentes extrémités du fragment. Dans chaque expérience, ce nombre est demeuré sensiblement constant au cours des premiers jours. Le nombre de zoïdes bourgeonnés quotidiennement par chaque extrémité est de l'ordre de un à deux. En 20 jours, une colonie comprenant initialement 46 zoïdes a produit 166 nouveaux zoïdes, avec un débit d'écoulement de 1,5 l par 12 h.

Des différences très nettes dans le taux de bourgeonnement peuvent être constatées entre les récipients successifs d'une même série. Le taux de bourgeonnement est maximum dans le récipient le plus proche du flacon d'approvisionnement et diminue régulièrement dans les suivants qui reçoivent une eau progressivement appauvrie en organismes alimentaires.

D'autre part, la comparaison des taux de bourgeonnement dans le premier récipient de séries soumises à des écoulements de débits variés, montre une influence très nette du débit. Dans une expérience, le nombre de nouveaux zoïdes, qui était de 166 en 20 jours avec un débit de 1,5 l par 12 h est seulement de 101 dans un fragment aussi identique que possible avec un débit de 1 l. La masse de nouveaux tissus est grossièrement proportionnelle à la masse d'eau qui a circulé dans le récipient.

Le taux de bourgeonnement, constant durant les premiers jours de l'expérience, tend à s'abaisser au bout d'un certain temps, l'approvisionnement devenant insuffisant en raison de l'accroissement de la colonie. L'abais-

sement du taux de bourgeonnement se manifeste de façon d'autant plus précoce qu'il s'agit d'un récipient plus éloigné du flacon dans la série et peut alors aboutir à un arrêt total du bourgeonnement. Si, au cours d'une expérience, on inverse l'ordre de succession des récipients, on observe une reprise du bourgeonnement dans les rameaux qui se trouvent rapprochés de la source d'approvisionnement.

Il est à noter que, dans des rameaux dont la croissance et le bourgeonnement ont cessé, des bourgeons adventifs peuvent prendre naissance à partir de certaines loges basales. L'accroissement de ces formations n'est pas lié à l'apport alimentaire externe mais s'effectue aux dépens des réserves de la colonie.

En conclusion, ces observations démontrent l'importance prépondérante du facteur alimentaire dans la croissance et le bourgeonnement terminal des colonies. Les exigences alimentaires semblent moins grandes pour les colonies jeunes.

Le dispositif expérimental utilisé permet une étude précise de l'influence de divers facteurs physico-chimiques sur la croissance.

(1) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1237.

(Laboratoire de Zoologie générale de la Faculté de Marseille.)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Territoire de régénération des antennes de l'Isopode* Idotea baltica (*Aud.*). Note de M[lle] **Michèle Bossuat**, présentée par M. Maurice Caullery.

L'existence de territoires de régénération comparables à ceux des Batraciens, dont l'extirpation totale supprimerait toute possibilité de régénération d'un appendice, n'a pu encore être démontrée chez les Crustacés. R. Audoinot (1) a observé la régénération des péréiopodes de l'Isopode *Sphæroma serratum* (Fab.) après des ablations totales des territoires épidermiques empiétant largement sur les sclérites du thorax, mais laissant subsister partiellement les muscles moteurs de l'appendice. Ses résultats ne permettent pas d'exclure l'hypothèse d'un territoire de régénération appendiculaire englobant les muscles qui relient l'appendice au corps et les tissus mésodermiques voisins.

J'ai repris de ce point de vue l'étude de la régénération de l'antennule et de l'antenne de l'Isopode *Idotea baltica basteri*. Après une étude anatomique précise des muscles moteurs de ces appendices, divers types d'interventions ont été réalisés qui impliquent, outre l'ablation totale des sclérites des appendices, la destruction de leurs cavités articulaires et de larges surfaces des sclérites céphaliques, l'extirpation partielle ou totale des

muscles moteurs et de leurs bases d'insertion céphalique, enfin des destructions ou ablations des centres nerveux proto-, deuto- et tritocérébraux.

Dans tous les types d'interventions (environ 270 opérés), la régénération normale de l'antenne a été constatée à la première ou à la seconde mue post-opératoire. J'ai observé un cas de régénération double.

Les portions du système nerveux central extirpées ne sont pas régénérées; la régénération des articles épidermiques s'effectue normalement en l'absence du centre nerveux de l'appendice. Ce résultat confirme ceux qui ont été obtenus par Suster (2) chez un Insecte, *Sphodromantis*, par ablation de ganglions.

Les muscles partiellement extirpés ne régénèrent qu'incomplètement. Dans certains types d'interventions, les muscles moteurs de l'antenne sont complètement éliminés et ne régénèrent pas; mais leur absence n'empêche pas la régénération normale des parties épidermiques céphaliques et antennaires extirpées. De tels régénérats, dont l'épiderme seul est organisé, démontrent l'autonomie du tissu épidermique dans la morphogenèse.

L'intervention la plus grave comporte l'ablation de toute la région latérale de la tête, comprenant une large portion du vertex, de la joue, la totalité de l'œil, l'extirpation des muscles antennaires et des parties latérales du système nerveux central. En dépit d'une forte mortalité, j'ai obtenu dans deux cas (sur 40 opérés), dès la première mue post-opératoire, la régénération d'une petite antenne de cinq articles, sans régénération des muscles ni du système nerveux.

En ce qui concerne l'antennule également, les diverses interventions, impliquant notamment l'ablation totale des muscles reliant l'appendice à la tête, sont très généralement suivies de régénération. J'ai cependant constaté, dans cinq cas (sur environ 300 opérés), une absence de régénération après deux ou trois mues post-opératoires. Mais ces cas exceptionnels ne peuvent être attribués à une ablation totale d'un territoire défini : ils se rangent dans des séries d'expériences correspondant à des ablations de gravité très différentes et comportent d'ailleurs un début de réparation de la cavité articulaire.

En conclusion, l'hypothèse de territoires de régénération à substratum mésodermique doit être écartée. Les facteurs d'organisation des structures épidermiques des antennes résident dans l'épiderme lui-même. Si ces facteurs morphogénétiques sont localisés dans un champ épidermique, l'étendue de ce champ déborde largement l'appendice lui-même et dépasse les limites des interventions compatibles avec la survie de l'animal.

En résumé, l'ablation totale des antennes et de surfaces épidermiques voisines aussi étendues que possible, avec extirpation des muscles et de portions du cerveau, est suivie d'une régénération des structures épider-

miques normales. Le « territoire de régénération » des antennes, qui n'a pu être délimité, ne peut avoir qu'un substratum épidermique.

(1) R. AUDOINOT, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1239.
(2) P. M. SUSTER, *Zool. Jahrb.*, *Allg. Zool. Phys.*, 53, 1933, p. 41-49.

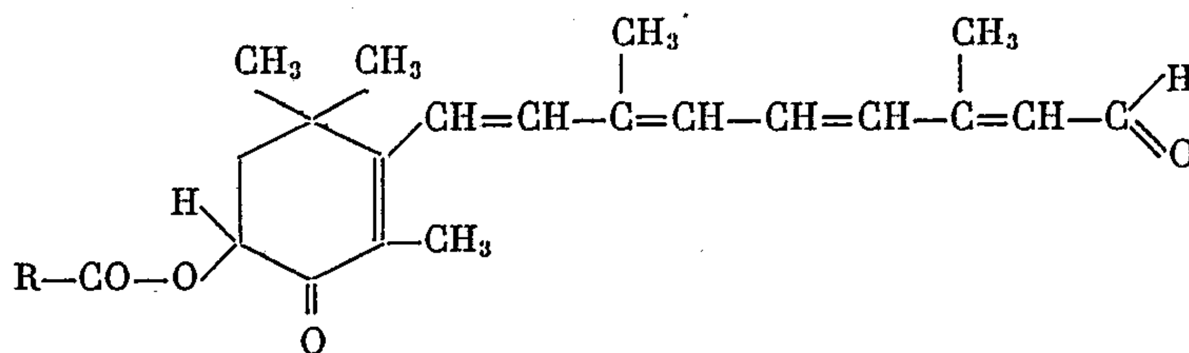
(Laboratoire de Zoologie générale de la Faculté de Marseille.)

BIOCHIMIE. — *Activité antixérophtalmique des esters du* 3-*hydroxy* 4-*cétorétinal*. Note (*) de M. **RENÉ GRANGAUD**, Mme **PAULETTE CHARDENOT** et Mme **COLETTE DEFAULT**, transmise par M. Robert Courrier.

L'activité vitaminique A des esters du 3-hydroxy 4-cétorétinal a été étudiée chez le Rat blanc carencé. Administrés *per os* sous forme d'extrait huileux, ces esters manifestent une action nettement antixérophtalmique pour des doses quotidiennes égales ou supérieures à 40 μg. Aucun effet sur la reprise de poids ou la prolongation de la survie n'a été enregistré.

Les recherches sur les relations entre constitution chimique et activité vitaminique A ont jusqu'ici principalement porté sur les caroténoïdes à quarante atomes de carbone, aisément obtenus à partir de sources naturelles, plutôt que sur des dérivés de substitution des vitamines A (1) ou des rétinènes dont la préparation synthétique est difficile. Aussi l'extension aux caroténoïdes oxygénés du procédé de *coupure oxydante* d'abord appliqué au β-carotène (4) ouvre-t-elle un nouveau champ d'investigation dans ce domaine (5), (6).

L'objet du présent travail a été d'étudier chez le Rat blanc les propriétés vitaminiques A des esters du 3-hydroxy 4-cétorétinal :



obtenus par *coupure oxydante* des esters de l'astaxanthine selon la technique récemment décrite (6). La dilution a été effectuée de façon à obtenir une concentration de 1 mg pour 100 ml [$\log(I_0/I) = 1,400$ pour $\lambda_{max} = 404$ mμ] (7). A ce volume de solution a été ajouté 1 g d'huile d'arachide dévitaminée additionnée de 1 % d'acétate d'α-tocophérol, puis le solvant volatil a été chassé sous pression réduite et en atmosphère inerte. L'huile résiduelle, renfermant 1 mg d'esters de 3-hydroxy 4-cétorétinal a été administrée *per os* à des rats carencés en vitamine A, l'essai étant conduit selon le schéma classique de type curatif.

Vingt jeunes rats Wistar ayant atteint le poids de 30 g ont été sevrés et partagés en quatre lots soumis à un régime dépourvu de facteurs vitaminiques A([8]). La courbe de poids, d'abord régulièrement ascendante, s'est infléchie vers la quatrième semaine pour atteindre un plateau en même temps qu'apparaissaient les lésions de xérophtalmie. Arrivés à ce stade, les animaux ont alors reçu :

Lot A(5 ♂, 1 ♀) : régime de base + 80 mg d'huile dévitaminée *pro die*;

Lot B(3 ♂, 3 ♀) : régime de base + 80 mg d'extrait huileux (soit 80 μg d'esters de 3-hydroxy 4-cétorétinal) *pro die*;

Lot C(4 ♂) : régime de base + 40 mg d'extrait huileux *pro die*;

Lot D(2 ♂, 3 ♀) : régime de base + 20 mg d'extrait huileux *pro die*.

Tandis que chez les témoins (lot A), les signes de xérophtalmie allaient en s'intensifiant jusqu'au moment de la mort, pour tous les animaux du lot B une amélioration était manifeste dès le troisième jour du traitement et les lésions oculaires étaient complètement guéries au douzième jour. Une évolution comparable mais un peu plus lente était observée chez les sujets du lot C; les paupières de deux d'entre eux sont cependant demeurées légèrement œdématiées. Quant aux rats du lot D, leur comportement a été sensiblement le même que celui des témoins : à la dose de 20 mg par animal et par jour, l'extrait huileux s'est donc révélé inactif. Pour aucun des lots traités n'a été enregistrée une reprise de poids ou une prolongation de la survie et tous les animaux sont morts dans les mêmes délais que les témoins aux environs du 75e jour après le sevrage.

Ainsi à des doses égales ou supérieures à 40 μg par animal et par jour, les esters du 3-hydroxy 4-cétorétinal manifestent chez le Rat blanc carencé en vitamine A une activité électivement antixérophtalmique. Tel est le fait qui se dégage des expériences qui viennent d'être rapportées. La technique de *coupure oxydante* utilisée pour la préparation des esters du 3-hydroxy 4-cétorétinal est susceptible d'application aux divers pigments caroténoïdes. A ce titre sa mise au point dans le cas particulier des esters de l'astaxanthine doit être considérée comme une étape dans la voie de l'exploration systématique du problème des relations entre constitution chimique et activité vitaminique A.

(*) Séance du 21 avril 1958.

([1]) L'époxyde de la vitamine A (hépaxantine) possède le dixième de l'activité de la vitamine A elle-même ([2]) tandis que la dihydrovitamine A est inactive ([3]).

([2]) H. von Euler, P. Karrer et A. Zubrys, *Helv. chim. Acta*, 17, 1934, p. 24.

([3]) R. J. Gould, Jr., *J. biol. Chem.*, 114, 1936, xli.

([4]) P. Meunier, J. Jouanneteau et G. Zwingelstein, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1170.

([5]) R. Grangaud et Mme P. Chardenot, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2983.

([6]) R. Grangaud et Mme Chardenot, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2110.

([7]) Concentration évaluée en prenant $E_{1\,cm}^{1\,\%} = 1\,400$.

([8])

Dextrine	63,5 g
Caséine dévitaminée	17,0
Mélange salin ([9])	4,0
Levure de bière sèche	3,5
Huile d'arachides dévitaminée	12,0

([9]) Formule de T. H. Osborne et L. B. Mendel, *J. Biol. Chem.*, 37, 1919, p. 559.

(*Laboratoire de Chimie biologique*
Faculté de Médecine et Pharmacie, Alger.)

BIOCHIMIE. — *Isolement d'une désoxyribonucléohistone à partir d'*Escherichia coli. Note (*) de Mme **Christiane Palmade**, Mme **Marie-Renée Chevallier**, Mlle **Alice Knobloch** et M. **Roger Vendrely**, transmise par M. Robert Courrier.

Une désoxyribonucléohistone typique a été isolée à partir de colibacilles préalablement transformés en protoplastes par action de la pénicilline. La technique d'isolement de cette substance est décrite en détail.

L'existence chez les bactéries de désoxyribonucléoprotéines comparables aux nucléohistones ou aux nucléoprotamines contenues dans les noyaux des êtres supérieurs n'a jamais été démontrée d'une façon certaine, bien qu'il semble que certains auteurs ([1]) aient caractérisé une fraction nucléohistone dans un mélange complexe d'acide nucléique et de protéines isolées du pneumocoque type III et plus récemment de *Brucella abortus* ([2]). Il est évident qu'il serait très satisfaisant pour l'esprit de démontrer la présence de telles associations nucléoprotéiques chez les microorganismes. Aussi a-t-on cherché à expliquer les insuccès répétés des essais d'extraction par une nature chimique particulière de la protéine qui serait liée à l'acide désoxyribonucléique (ADN) ou par une labilité toute spéciale des complexes désoxyribonucléoprotéiques, due soit à leur nature chimique propre, soit à l'existence dans les germes d'enzymes dégradants particulièrement puissantes.

Nous avons pensé que la difficulté d'isoler des fractions nucléoprotéiques pouvait être due aussi à l'existence chez les bactéries d'une enveloppe rigide riche en polysaccharides, il nous a donc paru intéressant d'utiliser comme matériel d'extraction ces formes bactériennes sphériques, dépourvues d'enveloppe (protoplastes) qu'on obtient sous l'influence du lysozyme ou de la pénicilline. Nous avons préparé des protoplastes d'*Escherichia coli* (souche C_1 rough de Boivin) en utilisant la méthode de Lederberg ([3]) à cette différence près que les germes (concentration 5.10^8)

étaient mis en présence de pénicilline (800 à 1000 U/ml) pendant 3 h à 37° au lieu d'être traités pendant 12 h à la température du laboratoire.

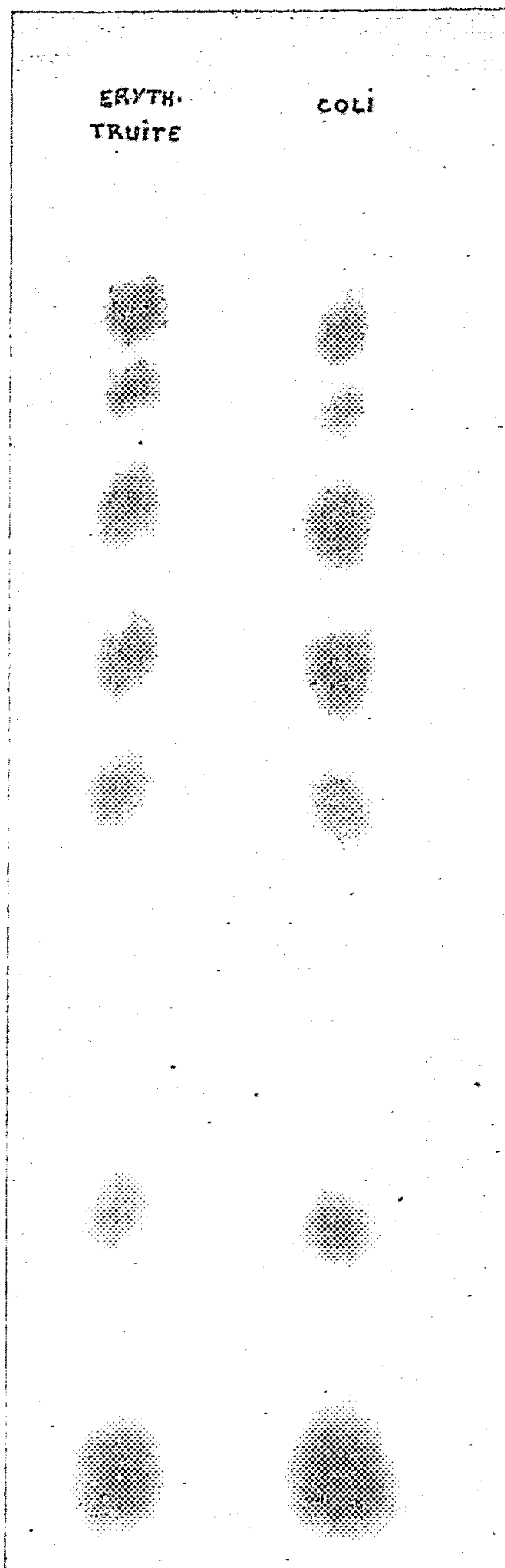
Avant d'entreprendre les essais d'extraction proprement dits, nous avons mené un certain nombre d'expériences afin de préciser l'action solubilisante de solutions de ClNa de concentrations variables, Nous avons constaté que la fraction bactérienne riche en acide désoxyribonucléique est extraite presque totalement en solution aqueuse pure ou en solution 1 M ou 2 M en ClNa alors qu'en solution légèrement salifiée ou physiologique elle ne l'est pas sensiblement. L'acide désoxyribonucléique libre étant soluble à toutes ces concentrations salines, l'insolubilité constatée pouvait s'expliquer par l'existence d'un complexe nucléoprotéique. Il nous restait à isoler et à identifier ce complexe.

Extraction d'un complexe désoxyribonucléoprotéique à partir des protoplastes bactériens. — Des protoplastes d'*Escherichia coli*, obtenus selon le procédé indiqué ci-dessus (20 l de bouillon de culture refroidis dans de la glace fondante) sont recueillis par centrifugation dans une centrifugeuse « Sharpless ». Le culot bactérien obtenu est lavé deux à trois fois avec 500 ml de sérum physiologique refroidi et les germes sont recueillis par centrifugation à 50 000 G pendant 15 mn dans une ultra-centrifugeuse « Spinco modèle L », refroidie.

Les culots lavés sont répartis dans 20 tubes de 10 ml (tubes plastiques du rotor Spinco n° 4). A chaque tube on ajoute 1 g de poudre de verre et l'on remet progressivement le culot en suspension dans 10 ml de ClNa 1 M avec une baguette de verre. On centrifuge aussitôt à 70 000 G pendant 20 mn, le surnageant est mis de côté et le culot est extrait à nouveau avec des volumes de solution molaire en ClNa, de plus en plus réduits. Les solutions ainsi obtenues sont réunies et dialysées pendant 3 jours à 2° C contre une solution de ClNa à 4 g ‰.

Il se forme un précipité constitué de fibres courtes qui est recueilli par centrifugation. Ce précipité est remis dans 100 ml de solution de ClNa 1 M. On agite de temps en temps à la main, la redissolution est satisfaisante après contact de trois jours en chambre froide. On centrifuge la solution obtenue à 35 000 G pendant 15 mn et l'on dialyse comme précédemment. Cette opération de purification est répétée trois fois. Le produit finalement dissout dans 50 ml de solution est reprécipité à nouveau par dialyse, recueilli par centrifugation et finalement lavé à l'alcool, l'alcool éther et l'éther.

Analyse du produit isolée. — Le produit analysé chimiquement renferme, par rapport au poids sec, 3,1 % de phosphore et 11,3 % d'azote. Le rapport N/P est 3,64, ce qui correspond bien au rapport N/P d'une nucléohistone typique. A titre indicatif signalons que nous avons trouvé



Chromatogrammes comparés de nucléohistone isolée d'érythrocytes de truite et de nucléohistone isolée de protoplastes d'*Escherichia coli* (souche C_1 de Boivin) (volume d'hydrolysat rapporté à une même quantité d'ADN).

Papier Whatman 1, solvant : butanol 4 p., éthanol 1 p., acide acétique 1 p., eau 2 p.

pour sept échantillons différents de nucléohistone de thymus de veau un rapport N/P moyen de 3,61.

Enfin nous avons fait un chromatogramme des acides aminés entrant dans la composition de notre produit. Celui-ci est très comparable à un chromatogramme obtenu à partir de nucléohistone d'érythrocytes de truite (*fig.*).

En conclusion nous affirmons l'existence d'une nucléohistone typique chez *Escherichia coli.* Nous nous proposons d'étendre ces recherches à d'autres germes afin de voir si nos conclusions peuvent être généralisées.

(*) Séance du 21 avril 1957.

(1) A. E. MIRSKY et A. W. POLLISTER, *J. Gen. Physiol.*, 30, 1946, p. 117-148.

(2) W. BRAUN, J. W. BURROUS et J. H. PHILLIPS, *Nature*, 180, 1957, p. 1356-1357.

(3) J. LEDERBERG, *Proceed. Nat. Acad. Sc.*, n° 9, 42, 1956, p. 574-577.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules du C. N. R. S., Strasbourg.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Le zinc, oligoélément dynamique indispensable à la synthèse de la phosphofructokinase et de la glycéraldéhydephosphatedéhydrogénase de l'*Aspergillus niger. Note de MM. **DIDIER BERTRAND** et **ANDRÉ DE WOLF**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

L'oligoélément zinc qui n'intervient pas dans la synthèse de l'invertase est, au contraire, indispensable à celle de la phosphofructokinase et de la glycéraldéhydephosphatedéhydrogénase.

La recherche des esters phosphoriques dérivés des sucres, produits par l'*Aspergillus niger* lors de la fermentation du saccharose [recherche effectuée par chromatographie de partage sur papier suivant la technique de R. S. Bandurski et B. Axelrod (1)] nous a prouvé que la voie de Embden-Meyerhof fonctionnait simultanément avec celle des pentoses existant aussi chez cet organisme (2). Dans ces conditions, la sub-carence en zinc du milieu de culture entraînant une forte perte de poids des thalles, perte de poids qui doit être attribuée à des effets se produisant avant le cycle des acides tricarboxyliques (3), il était normal de penser que le zinc intervenait non seulement dans la chaîne des pentoses [comme nous avons eu l'occasion de le démontrer (3)], mais aussi dans celle des hexoses. On pourrait évidemment supposer que la synthèse des protéines se trouvant réduite, il pourrait en être de même pour celle des enzymes en général. Mais l'étude déjà faite pour l'intervase (4) nous a prouvé qu'il n'en était pas ainsi.

Le milieu et les conditions de cultures sont ceux employés dans les

études antérieures ([5]) (milieu à base de saccharose et de nitrate de sodium). Le dosage du zinc effectué dans le milieu non spécialement purifié montre qu'il en reste de l'ordre de 10 μg/l, quantité restante assez favorable pour ces essais. Les milieux témoins contenaient 250 μg/l de zinc correspondant à l'optimum de concentration nutritive. Chaque expérience comporte vingt cultures témoins et cinquante cultures carencées en zinc réalisées simultanément.

Nous avons constaté que la technique d'extraction déjà suivie pour la glucose-6-phosphatedéhydrogénase ([3]) et l'invertase était celle qui conduisait aux rendements les plus élevés en activité enzymatique pour toutes les enzymes de la chaîne des hexoses. Mais d'une façon générale, la perte d'activité de l'extrait, même maintenu à 0° C, est assez rapide et les mesures doivent être faites dans les vingt premières minutes suivant la dernière centrifugation.

La comparaison des activités, en fonction du temps de culture pour le thalle cultivé sur milieu complet ou sur milieu très pauvre en zinc, n'est pas toujours facile à interpréter. Mais trois enzymes de la chaîne de Embden-Meyerhof peuvent, à ce point de vue, se classer à part. Ce sont : la phosphofructokinase, la glycéraldéhydephosphate-déhydrogénase et l'aldolase dont le cas sera étudié ultérieurement plus en détails.

La phosphofructokinase (PFK) a été dosée en mesurant la vitesse de transformation du fructose-6-phosphate en fructose-1.6-diphosphate. Ce dernier corps est transformé, par un excès d'aldolase cristallisée de muscle de lapin ([6]) en trioses-phosphates. Ces derniers sont dosés suivant la technique de J. Sibley et A. Lehninger ([7]). La présence de fluorure de sodium est nécessaire pour inhiber les phosphatases. Le milieu réactionnel contient : tampon trihydroxyméthylaminométhane de pH 7,5 100 μM, adénosine-triphosphate 6 μM, fructose-6-phosphate 2 μM, chlorure de magnésium 6 μM, arséniate de sodium 10 μM. fluorure de sodium 50 μM, aldolase cristallisée 0,2 unités, sulfate d'hydrazine 5,6 μM. Volume total : 1,9 ml.

La glycéraldéhydephosphate-déhydrogénase (GAPD) a été dosée en mesurant la vitesse de formation du diphosphopyridinenucléotide réduit (DPNH), ce composé étant dosé par absorption à 340 mμ ([6]). La réaction n'est linéaire que pendant les 45 premières secondes, Le substrat (D-glycéraldéhyde-3-phosphate) est produit dans le milieu réactionnel par un excès d'aldolase cristallisée de lapin mise en présence de fructose-1.6-diphosphate. Le milieu réactionnel renferme : pyrophosphate de sodium 78 μM, cystéine 10 μM, diphosphopyridine-nucléotide 0,26 μM, fructose-1.6-diphosphate 0,8 μM, arséniate de sodium 18 μM, aldolase cristallisée 0,4 unités. Volume total : 2,8 ml.

Voici, à titre d'exemple, les résultats trouvés dans une des expériences (*voir* le tableau).

Si l'on trace les courbes d'activité en fonction du temps, on constate qu'aux erreurs de mesure près, les courbes correspondant au nombre d'unités d'enzyme par rapport aux milligrammes de protéines extraites (ou celles par rapport aux grammes de thalle sec) pour les thalles témoins et carencés, sont superposables avec un très léger décalage dans le temps

(de l'ordre de quelques heures). Donc qu'il y ait ou non carence en zinc, la synthèse des deux enzymes envisagées ici est une même fonction de la synthèse protéinique. Comme cette synthèse protéinique globale dépend du zinc, il s'ensuit que la synthèse de la phosphofructokinase et de la glycéraldéhyde-phosphate-déhydrogénase nécessite la présence de zinc.

La confirmation de cette hypothèse est donnée par le fait qu'en ajoutant stérilement du zinc en quantité normale (soit 250 µg/l) aux cultures carencées âgées de 4 jours, on voit se produire le cinquième jour une augmentation du taux de ces deux enzymes (*voir* le tableau). Cette augmentation, qui est relativement peu importante, est en relation avec la synthèse protéinique produite en même temps.

Age de la culture (j).	Poids sec moyen par culture		Unités de PFK (8) par : Culture		Thalle sec (g)		Protéine ext. (10) (mg)	
	normale.	carencée.	norm.	car.	norm.	car.	norm.	car.
2...	218,2	8,7	204	5,7	940	650	6,25	5,3
3...	392	33,5	18,8	2,8	48	83	0,4	0,46
4...	421	51,6	13,7	2,16	32,4	41,8	0,14	0,11
5 (*).	390,5	92,7	17,5	30,2	44,8	167	0,14	0,97
			Unités de GAPD (9).					
2...	218,2	8,7	11 920	480	55 800	54 800	364	450
3...	392	33,5	12 200	1 000	31 200	35 000	237	235
4...	421	51,6	10 300	1 400	24 400	27 000	101	73,8
5 (*).	390,5	92,7	1 990	3 100	5 100	33 500	16	100

(*) Au 4e jour, il est ajouté stérilement aux cultures carencées 250 µg de zinc par litre, soit 5 µg par culture.

En conclusion, le zinc est indispensable à la synthèse de ces deux enzymes.

(1) *J. Biol. Chem.*, **193**, 1951, p. 405.

(2) D. Bertrand et A. de Wolf, *Comptes rendus*, **244**, 1957, p. 2984.

(3) D. Bertrand et A. de Wolf, *Comptes rendus*, **245**, 1957, p. 1179.

(4) D. Bertrand et A. de Wolf, *Comptes rendus*, **246**, 1958 p. 2415.

(5) D. Bertrand et A. de Wolf, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1821; **241**, 1955, p. 187 et **243**, 1956, p. 1924 et (3) et (4).

(6) Cristallisée trois fois et faite suivant la technique de G. Cori, M. Slein et C. F. Cori, *J. Biol. Chem.*, **173**, 1948, p. 605. Activité : 1,85 unités/mg.

(7) *J. Biol. Chem.*, **177**, 1949, p. 859.

(8) mµM de fructose-1.6-diphosphate formées par minute à 25°C.

(9) Une unité = variation de 0,001 de la densité optique par minute (6).

(10) Dosée suivant O. Warburg et W. Christian, *Biochem. Z.*, **310**, 1941, p. 384.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Institut Pasteur, Paris.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Quelques aspects des réactions entre les protéides sériques en présence de forces ioniques réduites.* Note (*) de M. **Georges Sandor**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les protéides sériques forment en présence de forces ioniques réduites un système de multicomposants mutuellement multivalents, dans lequel prédomine l'affinité hétéropolaire des γ-globulines pour les autres globulines. La phase saturante se forme, surtout, grâce aux α et β-globulines peu solubles.

Dans la présente Note, nous tentons d'élucider la nature des précipités qui apparaissent lorsqu'on acidifie légèrement le sérum dilué dans l'eau distillée. Indépendamment de l'intérêt déjà purement historique du problème — c'est la fraction protéidique du sérum la plus anciennement connue — son étude nous révèle tout un monde d'interactions protéidiques dont la connaissance nous avancera — nous en sommes persuadés — dans la compréhension de la structure du protoplasma vivant.

La première démonstration indubitable de la nature complexe des euglobulines est due à Kendall (1) et à Hewitt (2). Oncley et ses collègues (3) étudient la réaction entre les γ-globulines et le β-lipoprotéide en l'absence d'électrolytes. Nous-mêmes avons isolé avec Mlle Sabetay (4), à partir du sérum dialysé, toute une série de composés entre des γ-pseudo-globulines d'une part, et des α- et β-globulines peu solubles, d'autre part; puis, nous prouvâmes, avec Mme Sandor (5), que les γ-pseudo-globulines augmentent l'insolubilité isoélectrique du sérum. Enfin, Adner (6) rapporte que les α- et β-globulines forment, avec les γ-globulines, des composés peu solubles en l'absence d'électrolytes.

Expériences présentes. — Nous avons utilisé, tout d'abord, trois préparations de globulines peu solubles, les euglobulines I, II et III (7), (4), (8). Rappelons que les trois également sont dépourvues de γ-globulines et que l'euglobuline III est un lipoprotéide de densité faible pur. Trois préparations pseudo-globuliniques étaient, en outre, à notre disposition. Les γ-pseudo-globulines sont tirées des eaux mères de précipitation des euglobulines I et II (4). La fraction IV-4 est un mélange de β-globulines, d'α-globulines et d'albumines (9). L'éluat « citrate » : Les eaux mères des euglobulines sont adsorbées par l'oxalate de calcium naissant et l'adsorbat est traité par le citrate de sodium à 5 ‰ (10). Son composant majeur est un lipoprotéide de densité élevée. Nous nous servions, enfin, de deux préparations de l'albumine sérique : de la fraction V de Cohn et de l'albumine préparée selon Schulze et ses collègues (11). Le sérum et les fractions sériques sont d'origine humaine. Il s'agit, soit de préparations fraîches, soit de préparations conservées, après liophylisation, sur P_2O_5 dans le

vide et à + 4°. On trace, par turbidimétrie, les courbes représentatives des variations de la solubilité en fonction du pH en présence de forces ioniques de l'ordre de 0,001. Aux concentrations utilisées (0,1 à 0,2 °/₀₀), les pseudo-globulines et l'albumine n'augmentent la turbidité à aucun pH. La limite de sensibilité est de 0,0005 °/₀₀. Nous pouvons donc conclure que moins de 5 °/₀₀ de ces protéides sont isoélectriquement précipitables.

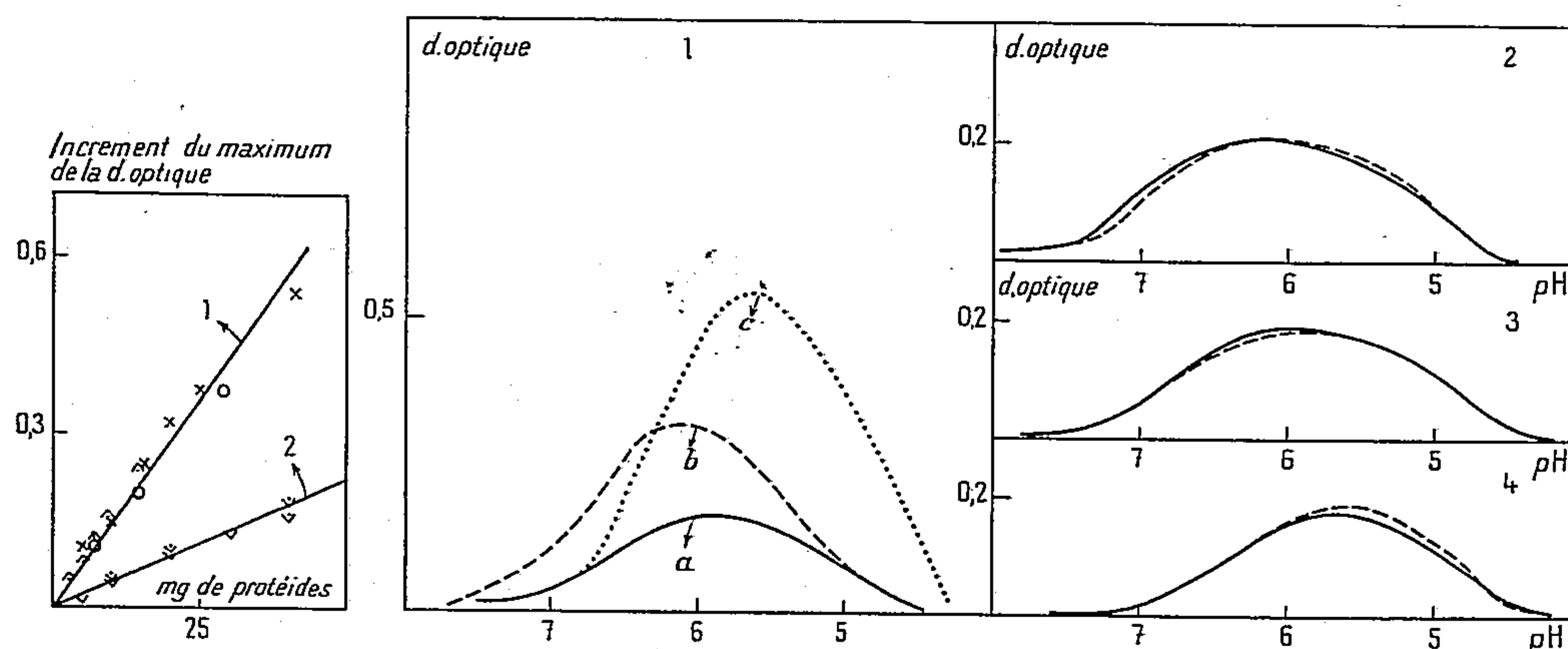


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Accroissement de la densité optique maximum du sérum sous l'effet des fractions protéidiques ajoutées.
1, droite commune aux trois euglobulines; 2, γ-pseudo-globulines.

Fig. 2. — Influence des diverses fractions protéidiques sur la courbe de précipitation isoélectrique du sérum.
Le sérum, tel que, est toujours figuré en traits pleins.
1 *b*, 1 ml de sérum + 20 mg de γ-pseudoglobulines; 1 *c*, 1 ml de sérum + 20 mg d'euglobuline II; 2, 1 ml de sérum + 40 mg d'albumine; 3, 1 ml de sérum + 20 mg d'éluat citrate; 4, 1 ml de sérum + 20 mg de fraction IV-4.

Le taux de précipitation du sérum n'augmente que sous l'influence des trois euglobulines et des γ-pseudo-globulines; simultanément, la courbe subit une translation progressive vers la région alcaline sous l'effet de ces dernières et vers la région acide en présence des premières (*fig.* 1 et 2). Toutes les α- et β-globulines produisent, avec les γ-pseudo-globulines des composés peu solubles, mais la solubilité est sensiblement plus élevée si les premières sont des pseudo-globulines. D'autre part, la faculté de précipitation décline rapidement dans leur cas et vers la zone d'excès des α- et des β-globulines et vers la zone d'excès des γ-globulines, alors que ce déclin rapide ne se produit que dans cette dernière zone dans le cas des euglobulines (*fig.* 3). Or, dans les conditions physiologiques, il n'y a que 30 % de γ-globulines; il faudrait donc que leur proportion augmente pour que leurs composés avec les α- et les β-pseudo-globulines se séparent. Les pH de l'optimum de précipitation se déplacent progressivement vers le point isoélectrique du composant dont la proportion augmente. L'albu-

mine, sans influence sur les γ-globulines, augmente la solubilité de certains systèmes binaires et diminue celle d'autres (*fig.* 3). Le mélange entre l'euglobuline I, l'éluat citrate et les γ-globulines forme un intéressant système ternaire (*fig.* 3).

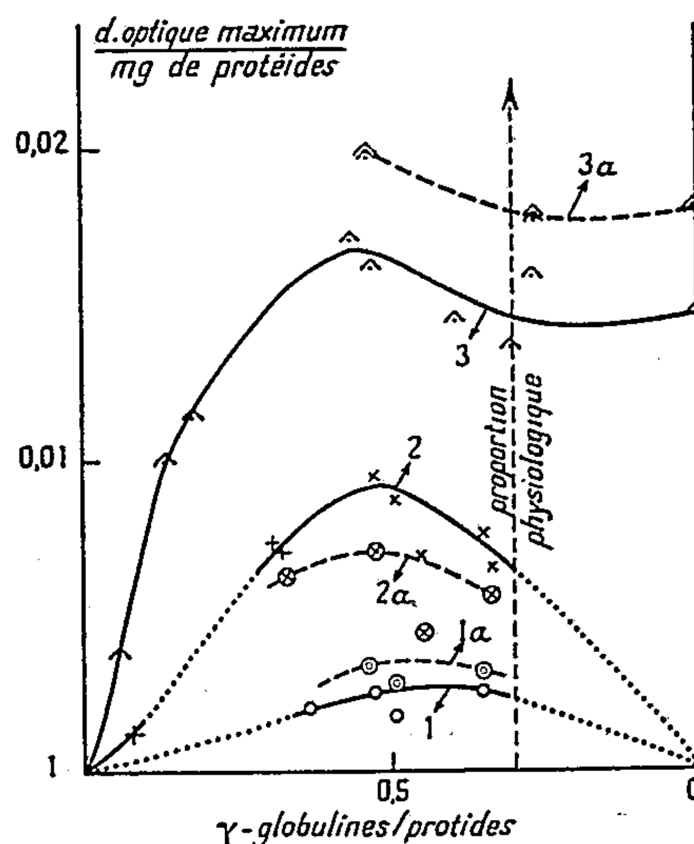


Fig. 3. — Courbes représentatives des variations de la densité optique maximum en fonction de la proportion des γ-pseudo-globulines.
1, fraction IV-4; 1*a*, fraction IV-4 + 20 mg d'albumine; 2, éluat citrate; 2*a*, éluat citrate + 20 mg d'albumine; 3, euglobuline I; 3*a*, euglobuline I + éluat citrate.

Nos systèmes semblent obéir aux règles des solutions solides. Nous expliquons ce fait en admettant la présence d'une infinité de composants distincts, dont la naissance est rendue possible du fait que, tout d'abord, les entropies et les enthalpies de leur formation ne sont pas très différentes et, d'autre part, aucun des composants élémentaires n'est monovalent par rapport aux autres.

(*) Séance du 21 avril 1958.

(1) F. E. Kendall, *Cold Spring Harbor Symposia*, 6, 1938, p. 37.
(2) L. F. Hewitt, *Biochem. J.*, 32, 1938, p. 1540.
(3) J. L. Oncley, G. Ellenbogen, D. Gitlin et F. R. N. Gurd, *J. Phys. Chem.*, 56, 1952, p. 85.
(4) G. Sandor et Y. Sâbetay, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 36, 1954, p. 612.
(5) G. Sandor et M. Sandor, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2996.
(6) L. Adner, *Studies on the flocculation reactions of serum proteins*. Edit. : Almqvist et Wiksells, Uppsalla, 1957.
(7) G. Sandor et L. Céddaha, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 31, 1949, p. 1525.
(8) G. Sandor et P. Slizewicz, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 39, 1957, p. 857.
(9) D. M. Surgenor, L. E. Strong, H. L. Taylor, R. S. Gordon Jr et D. H. Gibson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 1223.

([10]) G. Sandor, P. Slizewicz et M. Burstein, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 39, 1957, p. 843.

([11]) H. E. Schulze, I. Goellner, K. Heide, M. Schoenenberger et G. Schwick, *Z. Naturfsch.*, 10*b*, 1955, p. 463.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Mécanisme de la réduction du cuivre par l'acide ascorbique et l'hydroxylamine en présence et en absence de protéines.* Note de MM. **Emmanuel Neiadas** et **Ladislas Robert** ([1]), présentée par M. Jacques Tréfouël.

La réduction du Cu^{++} par l'hydroxylamine est bimoléculaire pour l'hydroxylamine pour les premiers 60 à 70 % de la réaction. Les deux réducteurs réagissent dans le rapport 2 mol par gramme d'atome de Cu^{++}. Les protéines réduisent le Cu^{++} en milieu acide mais inhibent légèrement la réduction par l'acide ascorbique.

En poursuivant nos études sur le mécanisme de l'inhibition de l'oxydation cuprique de l'acide ascorbique (AH_2) par les protéines, nous nous sommes adressés à la réaction spécifique entre l'ion cupreux et la 2.2'-diquinoline. Dans un premier temps nous avons étudié la cinétique et la stoïchiométrie de la réduction du Cu^{++} par l'hydroxylamine d'une part et l'AH_2 d'autre part. Le protocol de ces expériences fut le suivant : 2 ml d'une solution à 0,5 mg/ml de 2.2'-diquinoline dans l'acide acétique glaciale sont placés dans la cuvette (1 cm) d'un spectrophotomètre (SP 600 Unicam), on ajoute 0,6 ml d'un tampon trihydroxyméthylaminométhane 0,05 M, pH 8,6, 0,2 ml de SO_4Cu^{++} 0,001 M (= 0,2 μM), le réducteur dans un volume de 0,2 ml, et de l'eau distillée (ou un inhibiteur, protéine ou autre solution) q. s. p. 3 ml, pH final de l'ordre de 2,3; on suit la formation du complexe coloré Cu^+-diquinoline à 540 mμ (température 21° C ± 1°). Avec l'hydroxylamine la réaction suit tout au début une cinétique de deuxième ordre, pour en dévier sensiblement on bout quelques minutes (70 à 80 % de réduction). La constante de vitesse de deuxième ordre calculée d'après la première partie linéaire des graphiques $\log b(a-x)/a(b-x) = f(t)$ pour différents rapports NH_2OH/Cu^{++} est de 10,7 à 12,0 l/M/s; l'addition de 10 mg de protamine ne la modifie pas.

L'acide ascorbique réduit très rapidement le Cu^{++}, l'ordre exact de la réaction ne peut pas être déterminé par cette technique (*fig.* 1). La figure 2 montre que ces deux substances réduisent le Cu^{++} dans un rapport 1 à 1. Dans ces conditions donc les radicaux libres $AH^{\bullet}$ et $NH^{\bullet}OH$ doivent être stables. D'autre part l'absence de la réaction $AH + Cu^{++} \rightarrow A + Cu^+$ suggère que celle-ci doit avoir une énergie libre d'activation supérieure à celle de la première étape : $AH_2 + Cu^{++} \rightarrow AH + Cu^+$. Ces résultats apportent d'autre part une confirmation directe du mécanisme en deux étapes suggéré pour l'oxydation cuprique de l'acide ascorbique par plusieurs auteurs ([3]).

Dans un deuxième temps nous avons étudié l'influence des protéines et de certains polymères sur la vitesse de la réduction du Cu^{++} par l'acide ascor-

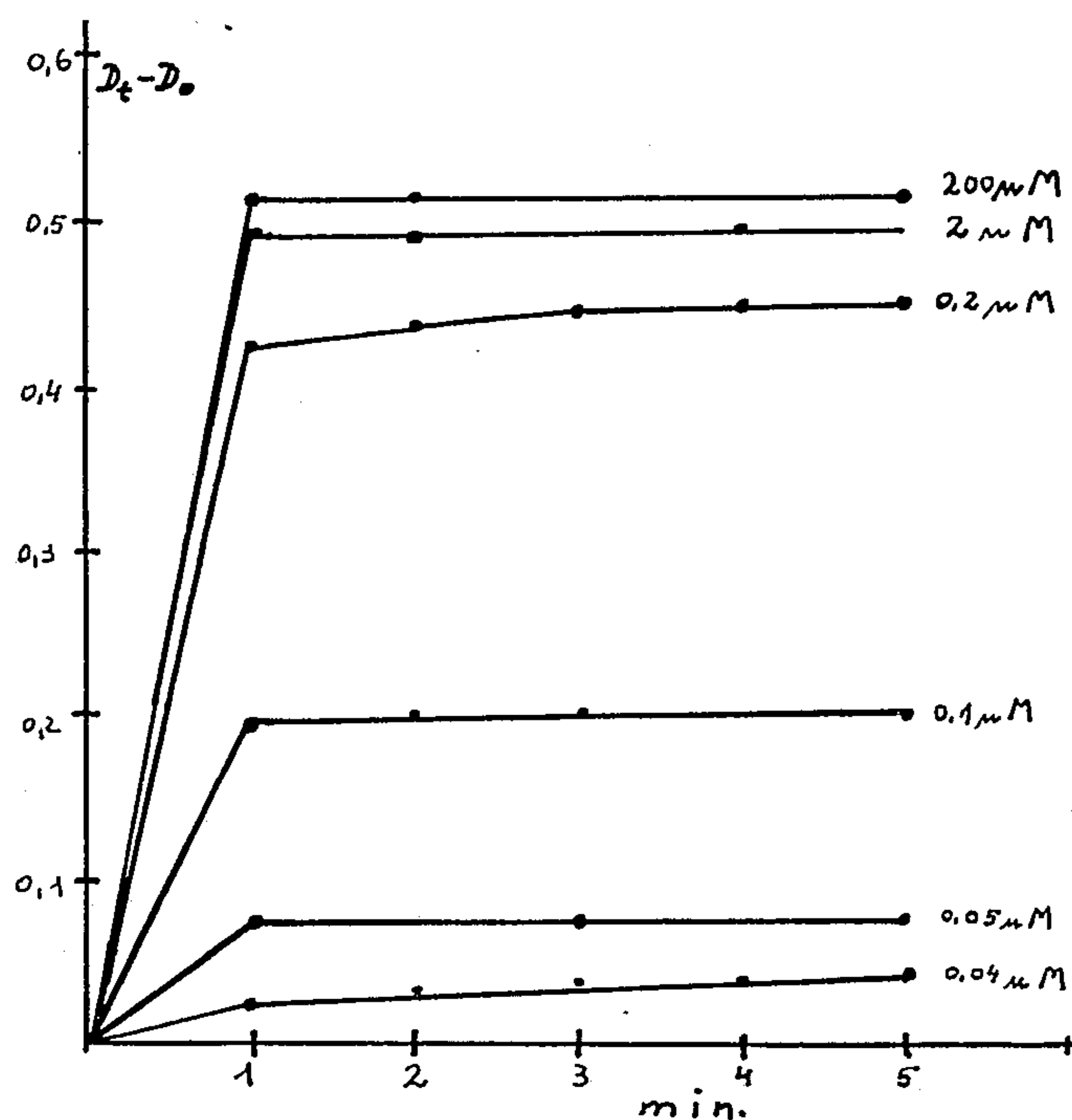


Fig. 1. — Cinétique de la réduction du Cu^{++} (0,2 μM) par l'acide ascorbique (quantité indiquée sur les courbes). Abscisses : temps en minutes; ordonnées, densité optique à 540 mμ au temps t, densité optique au temps zéro ($D_t' - D_0$).

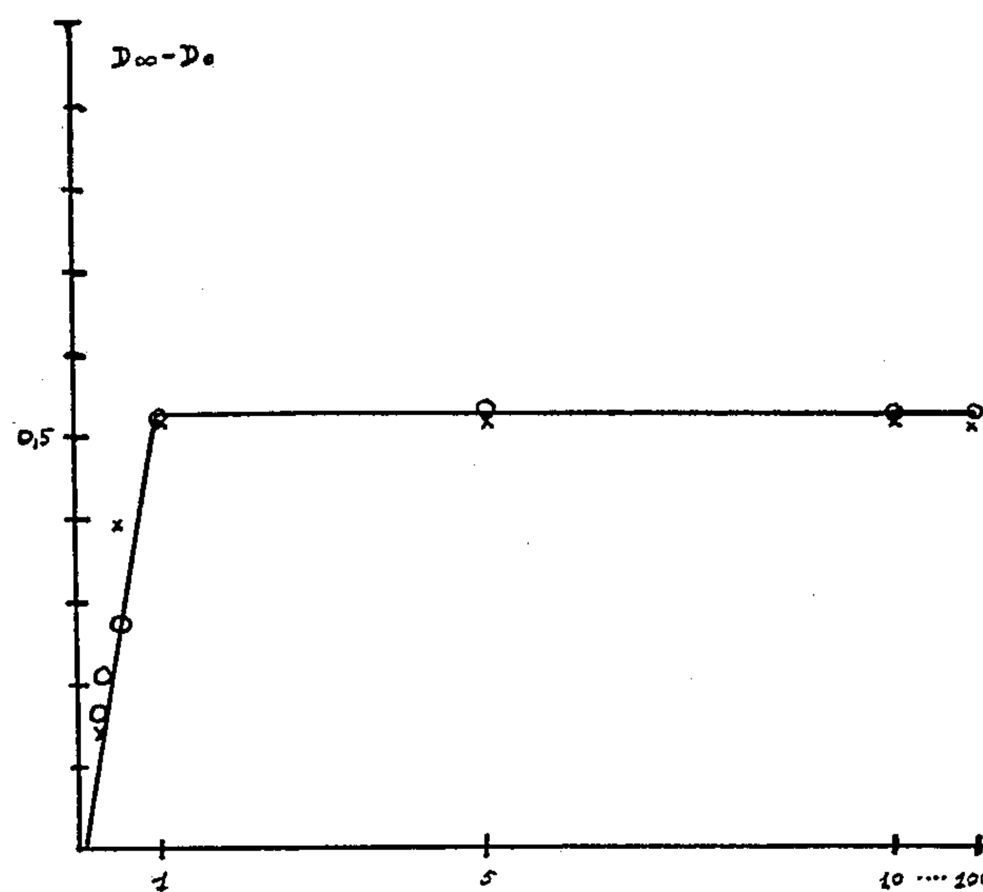


Fig. 2. — Stoïchiométrie de la réduction du Cu^{++} par l'acide ascorbique (AH_2) et par l'hydroxylamine (NH_2OH). Abscisses : rapport g-moles de réducteur/g-atomes de Cu^{++}, ordonnées : densité optique à 540 mμ en fin de réduction (D_∞) — densité optique initiale (D_0).

O——O AH_2. ×——× NH_2OH.

bique et l'hydroxylamine. La réduction en présence de ces substances (et avec une quantité de réducteur donnant une réduction subtotale) fut toujours supérieure à celle du témoin effectué sans la protéine. Il était donc évident que les protéines réduisaient le Cu^{++} en milieu acide. Ceci fut confirmé en délaissant l'acide ascorbique ou l'hydroxylamine du mélange. Le tableau I donne le résultat de quelques expériences.

Réduction du Cu^{++} (0,2 μM) *par l'acide ascorbique* (AH_2), *par des protéines et par les deux ensemble* (temps d'incubation entre 10 et 60 mn, à 20° C, pH 2,3).

AH_2 (μM).	Réd. (%).	Protéines.	(mg).	Réd. (%).	Somme des réductions (%).	Réduction dans le mélange AH_2 + protéine (%).	Inhib. (%).
0,2....	59	Sérumalb. cryst. de cheval	20,6	38	97	69	28
0,2....	76,5	» »	4,5	14	90,5	80	10,5
0,2....	81	Sérum de bœuf	6,9 (*)	32,5	113,5	87	25,5
0,13...	53	Caséine « Merck » (selon Hammarsten)	5	22	75	67,5	7,5
0,13...	53	*Id.*	12,5	33	86	75	11
0,13...	33	Ac. hyaluronique (Choay)	1	24	57	38	19
0,13...	33	» »	2,5	29,2	62,2	41	21,2
2 (**)..	89	Salmine (Novo)	5	12,5	101,5	87,8	13,7

(*) La quantité de sérum utilisé contient 6,9 mg de protéines, déterminé au Biuret.
(**) Hydroxylamine utilisée à la place de l'acide ascorbique.

Ces résultats montrent que des protéines très diverses ainsi que l'acide hyaluronique réduisent le Cu^{++} en milieu acide. La nature de cette réduction sera discutée dans un autre Mémoire (4). D'après les résultats du tableau I, il apparaît que l'interaction protéine-acide ascorbique-Cu^{++} résulte dans une diminution de la réduction du Cu^{++}, qui est de 7 à 28 % moins importante que par l'AH_2 et les protéines pris séparément. Cette inhibition peut être le résultat de la fixation du cuivre sur la protéine, sous une forme inaccessible à l'action réductrice de l'AH_2.

(1) Avec la collaboration technique de Mlle Geneviève Charrancol.
(2) J. Hoste, *Anal. Chim. Acta.*, 4, 1950, p. 23.
(3) Pour les références *voir* E. Niadas et L. Robert, *Bull. Soc. Chim. Biol.* (sous presse).
(4) L. Robert, E. Neiadas, *Experientia* (sous presse).

A 15 h 30 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

M. **Louis Emberger** est adjoint à la délégation précédemment désignée pour représenter la France à la **6e Assemblée générale de l'Union internationale pour la conservation de la nature et de ses ressources**, qui se tiendra à Athènes du 11 au 19 septembre 1958.

La séance est levée à 15 h 40 m.

R. C.

ERRATA.

(*Comptes rendus* du 24 février 1958.)

Note présentée le 17 février 1958, de M. *Henri Guéguen*, Action conjuguée des ultrasons et des ultraviolets sur l'eau et les solutions d'iodure de potassium :

Page 1197, 2e ligne du texte en remontant, *au lieu de* ultrasons de l'eau oxygénée, *lire* ultraviolets de l'eau oxygénée.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE MARS 1958.

(*Suite et fin.*)

New Studies on aerosols. II. Guinea-Pig's isolated lung reactions to pneumodilating aerosols, by L. DAUTREBANDE, A. L. DELAUNOIS et CORNEILLE HEYMANS, in *Acta Physiol. Pharmacol. Neerlandica*, 6, 1957; 1 tirage à part 22 cm.

Alcool et accidents routiers, par H. CASIER, A. L. DELAUNOIS et CORNEILLE HEYMANS, in *Bulletin de l'Académie royale de médecine*, VI[e] série, tome XXII, n[os] 6-7. Bruxelles, Imprimerie médicale et scientifique, 1957; 1 fasc. 24,5 cm.

Homéostasie de la pression artérielle et hypertension, par CORNEILLE HEYMANS, G. VAN DEN HEUVEL-HEYMANS, in *Symposium Ciba*, vol. 5, n[o] 3, 1957. Gand, Institut de pharmacologie de l'Université, 1 fasc. 23 cm.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 5 MAI 1958.

PRÉSIDENCE DE M. PAUL MONTEL.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

HYDRAULIQUE. — *Calcul approché des réservoirs d'air des stations de pompage.* Note (*) de M. **Léopold Escande**.

Cette méthode qui considère uniquement l'oscillation en masse, à l'exclusion des ondes de surpression, permet d'obtenir rapidement des résultats correspondant à un bon degré d'approximation.

Le calcul des surpressions dans les conduites de refoulement protégées par des réservoirs d'air s'effectue avec précision par la méthode graphique de Bergeron.

Nous avons mis au point une méthode qui permet de déterminer plus rapidement les dimensions principales du système et l'ordre de grandeur des surpressions.

Nous admettons que les déplacements du plan d'eau dans le réservoir sont négligeables vis-à-vis de la différence de niveau y_0 que nous considérons donc comme constante (*fig.* 1).

Nous supposons également que l'arrêt du débit des pompes est instantané.

Première phase du mouvement. — Soit Ω, Ω_0 le volume de l'air dans le réservoir, W, W_0 la vitesse, Q, Q_0 le débit, et P, P_0 la perte de charge dans la conduite, h, h_0 la pression dans le réservoir au-dessus de la pression atmosphérique h_a, $H=h+h_a$, $H_0=h_0+h_a$, la pression absolue correspondante, à l'instant t et à l'instant initial. On a

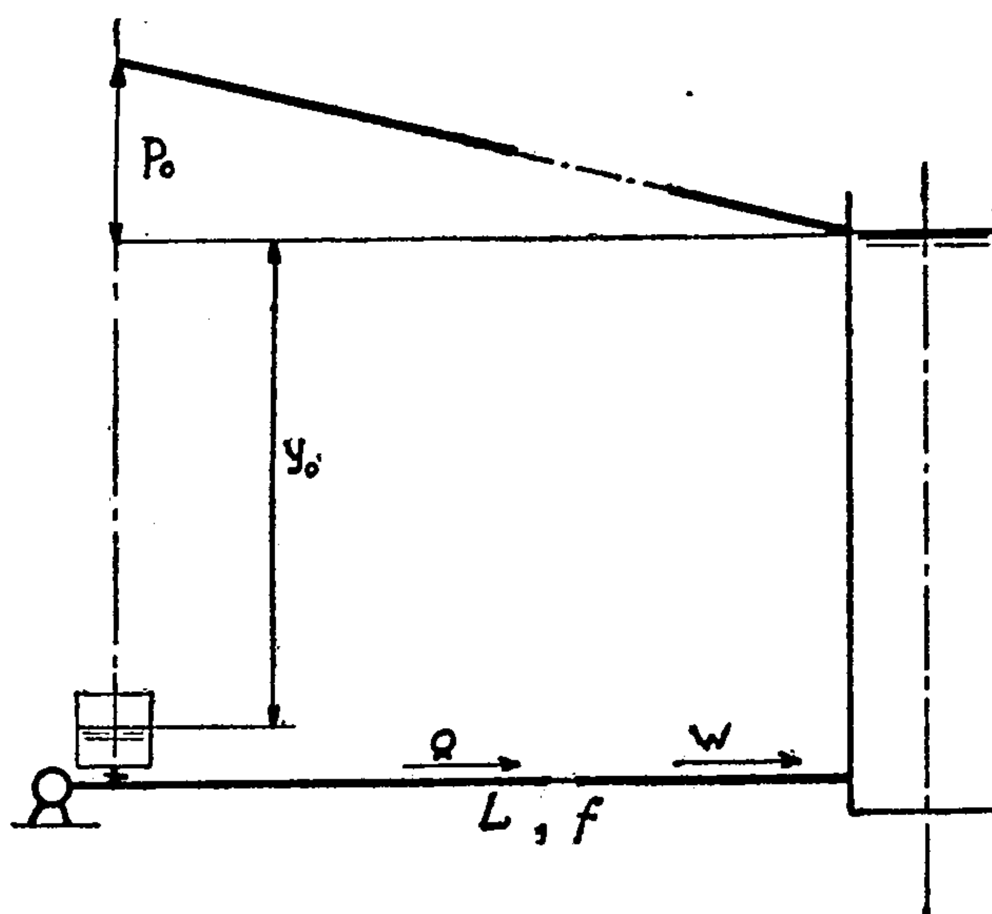
$$P_0=b^2W_0^2,\qquad P=b^2W^2=P_0\left(\frac{W}{W_0}\right)^2=P_0\left(\frac{Q}{Q_0}\right)^2,$$

$$H_0=Y_0+P_0,\qquad \text{avec}\quad Y_0=y_0+h_a.$$

et le système des équations suivantes :

$$\frac{L}{g}\frac{dW}{dt} + y_0 - h + b^2 W^2 = 0,$$
$$Q = fW = \frac{d\Omega}{dt},$$
$$H_0 \Omega_0 = \Omega(h + h_a) = \Omega H,$$

L, f désignant la longueur et la section de la conduite.



Posons

$$\Delta = \frac{W_0^2}{2g}\frac{Lf}{\Omega_0} = \frac{W_0^2}{2g}\frac{\Omega_c}{\Omega_0}, \qquad \text{avec} \quad \Omega_c = Lf$$

et en introduisant les grandeurs relatives :

$$W = W_0 Q', \qquad H = H' \Delta, \qquad P_0 = P'_0 \Delta,$$
$$Q = Q_0 Q', \qquad H_0 = H'_0 \Delta, \qquad \Omega = \Omega_0 \Omega',$$
$$Y_0 = Y'_0 \Delta \qquad P = P' \Delta = P_0 \left(\frac{Q}{Q_0}\right)^2 = \Delta P'_0 Q'^2,$$

on aboutit à l'équation

$$2 Q' \frac{dQ'}{d\Omega'} = - Y'_0 + \frac{H'_0}{\Omega'} - P'_0 Q'^2.$$

En posant $\alpha = Q'^2$, l'équation devient

$$\frac{d\alpha}{d\Omega'} = - Y'_0 + \frac{H'_0}{\Omega'} - P'_0 \alpha,$$

avec les conditions initiales

$$\Omega' = 1, \qquad \alpha = 1,$$

L'intégration graphique, faite suivant une méthode que nous avons précédemment exposée ([1]) fournit la plus forte valeur Ω'_1 de Ω' correspondant au moment où α s'annule.

La pression absolue dans le réservoir est alors minimum et a pour valeur $H'_1 = H'_0/\Omega'_1$ en grandeur relative.

Seconde phase du mouvement. — Le mouvement s'inverse dans la conduite et la perte de charge P, au lieu d'agir dans le même sens que la contre-pression $Y_0 - H$, joue un rôle opposé.

L'équation des forces vives devient

$$\frac{L}{g}\frac{dW}{dt} + Y_0 - H - P = 0$$

et l'on est conduit à intégrer l'équation

$$\frac{d\alpha}{d\Omega'} = -Y'_0 + \frac{H'_0}{\Omega'} + P'_0\,\alpha$$

avec les conditions initiales

$$\Omega' = \Omega'_1, \qquad \alpha = 0.$$

La méthode déjà rappelée fournit la courbe donnant α en fonction de Ω jusqu'à l'instant où α devient nul à nouveau : la valeur correspondante Ω de Ω' fournit le volume minimum occupé par l'air du réservoir, volume auquel correspond la pression maximum H_2 donnée, en grandeur relative, par $H'_2 = H'_0/\Omega'_2$.

(*) Séance du 28 avril 1958.

([1]) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2079.

DÉSIGNATIONS.

MM. **Frédéric Joliot** et **Francis Perrin** sont désignés pour représenter l'Académie au **Congrès international de Physique Nucléaire**, qui aura lieu à Paris, du 7 au 12 juillet 1958.

M. **Louis Hackspill** est désigné pour représenter l'Académie à la commémoration du **Cent cinquantième anniversaire de la fondation des Fabriques de produits chimiques de Thann et de Mulhouse**, qui aura lieu le 21 mai 1958.

CORRESPONDANCE.

M. le **Ministre de l'Éducation nationale, de la jeunesse et des sports** invite

l'Académie à lui présenter une liste de candidats à la chaire de *Phanérogamie*, vacante au Muséum national d'histoire naturelle.

(Renvoi à la Section de Botanique.)

L'Académie est informée :

— des **Journées Métallurgiques d'Automne**, organisées par la Société française de Métallurgie, qui auront lieu à Paris, du 20 au 25 octobre 1958;

— de l'**International Conference of Medical Electronics**, organisée par le Council of International Organizations of the Medical Sciences (CIOMS), qui aura lieu à New York au printemps prochain. Une réunion préliminaire d'organisation se tiendra à la nouvelle Faculté de Médecine de Paris, les 26, 27 et 28 juin 1958.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Congrès géologique international. Commission de stratigraphie. *Lexique stratigraphique international.* Volume II, *U. R. S. S.* (sous la direction de B. K. Likharev, Leningrad). Fascicule I : *Introduction. Lettres* A *à* J ;

2° *On the synthesis of three-terminal networks composed of two kinds of elements*, par Keith Meredith Adams (Thèse Delft);

3° *Stofoverdracht in laminaire grenslagen door gedwongen convectie*, par Hendrik Jacobus Merk (Thèse Delft) ;

4° *Absorptie van gassen in vloeistoffen zonder en met chemische reactie*, par Reiner Albert Titus Ocko Nijsing (Thèse Delft);

5° *Warmtedoorgang en kristallisatie*, par Ong Tjing Gie (Thèse Delft) ;

6° *Over de zuivering van antidifterie en antitetanusplasma*, par Adrianus Jan Van Triet (Thèse Delft) ;

7° *Hydro-isomerization of paraffin wax*, par Anton Bernard Rudolf Weber (Thèse Delft);

8° *Onderzoek van ionenwisselaars met behulp van percolatietechniek*, par Carel Johannes Hendrik Wevers (Thèse Delft);

9° Académie des Sciences de l'U. R. S. S. *Izvestia Karel'skogo i kol'skogo filialov*. Akademii nauk S. S. S. R., n° 1.

ENSEMBLES. — *Sur la fonction de Möbius.* Note (*) de M. **Mihail Benado**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Cette Note contient quelques propriétés de la fonction de Möbius dans les hiérarchies à premier élément. Ces propriétés généralisent des résultats bien connus dus à MM. Philip Hall et Louis Weisner.

1. Notations et définitions. — 1.1. Soit $\mathfrak{P}$ un ensemble partiellement ordonné [1] (par rapport à une relation $\leqq$ ou $\geqq$). Les minuscules latines désignent les éléments de $\mathfrak{P}$; s'il y a un *premier* ou un *dernier* élément je vais le désigner par 0 ou 1 respectivement et l'on a $0 \leqq x$ ou $1 \geqq x$ pour chaque $x \in \mathfrak{P}$. Les majuscules latines désignent des sous-ensembles (parties) de $\mathfrak{P}$; la partie vide de $\mathfrak{P}$ sera désignée par $\emptyset$. Les opérations d'union, d'intersection ainsi que l'inclusion au sens de la théorie générale des ensembles, sont désignées par $\cup$, $\cap$, $\subseteqq (\supseteqq)$ respectivement. Enfin les opérations de *multiunion* [2] et *multiintersection* [2], je les désigne par $\bigvee$ et $\bigwedge$ respectivement.

1.2. *Définition.* — Soient $\mathfrak{P}$ un ensemble partiellement ordonné et $u, v \in \mathfrak{P}$ tels que $u \geqq v$. On appelle *quotient* [1] u/v l'ensemble de tous les $x \in \mathfrak{P}$ tels que $u \geqq x \geqq v$.

1.3. *Définition.* — J'appelle *multistructure complète* tout ensemble partiellement ordonné $\mathfrak{M}$ tel que les axiomes $\mathfrak{MC}1$ et $\mathfrak{MC}2$ ci-après soient en puissance :

$\mathfrak{MC}1$. *Soit* $X \subseteqq \mathfrak{P}$ *tel que* $X \neq \emptyset$. *S'il existe un* $u \in \mathfrak{M}$ *tel que* $u \geqq x$ *pour chaque* $x \in X$ *alors il existe aussi (au moins) un* $d \in \mathfrak{M}$ *tel que* $d \leqq u$ *et* $d \geqq x$ *pour chaque* $x \in X$ *et tel encore que pour chaque* $d' \in \mathfrak{M}$ *satisfaisant aux conditions* $d' \leqq d$ *et* $d' \geqq x$ *pour chaque* $x \in X$, *on ait* $d' = d$.

$\mathfrak{MC}2$. *Énoncé corrélatif par la dualité* [1] (chap. I. § 3).

Remarquons que toute multistructure complète est une multistructure [2] (tout court).

1.3.1. Je désigne par $(\bigvee X)_u$ l'ensemble de tous les d de $\mathfrak{MC}1$ (1.3); je pose en outre $\bigvee X = \bigcup_u (\bigvee X)_u$ où l'union $\cup$ s'étend à *tous* les majorants communs $u \in \mathfrak{P}$ des $x \in X$. Ainsi $\bigvee X$ est l'ensemble de tous les majorants communs *minimaux* $d \in \mathfrak{P}$ des $x \in X$. (On a aussi naturellement des notations corrélatives par la dualité, que j'omets d'écrire.)

1.3.2. *Exemples.* — Les *structures* (treillis) *complètes* [1] ou bien les ensembles partiellement ordonnés *finis* ou bien enfin ceux qui satisfont aux *conditions de chaînes* (bornées) ascendantes et descendantes finies — pour ne citer que ceux-ci — sont des multistructures complètes.

1.4. *Définition.* — J'appelle *hiérarchie* tout ensemble partiellement ordonné dont les quotients (1.2) sont des (sous-ensembles) *finis*.

Toute hiérarchie est évidemment une multistructure complète. Il convient du reste de remarquer que la notion de hiérarchie que je viens de définir est beaucoup plus large que la notion de hiérarchie introduite par M. Weisner ([3]). *Cf.* aussi ([1]) (chap. I, § 12).

1.5. *Définition.* — $\mathfrak{T}$ étant un ensemble partiellement ordonné, on dit qu'une fonction $\omega(x)(x\in\mathfrak{T}, \omega(x)\in\mathfrak{T})$ est un *opérateur d'ouverture* dans $\mathfrak{T}$ lorsque les trois axiomes suivants sont vérifiés : 1. $\omega(x)\leqq x$ *pour chaque* $x\in\mathfrak{T}$; 2. $\omega(\omega(x))=\omega(x)$ *pour chaque* $x\in\mathfrak{T}$; 3. *si l'on a* $x'\leqq x\,(x, x'\in\mathfrak{T})$ *alors*, $\omega(x')\leqq\omega(x)$.

1.6. Soit $\mathfrak{M}$ un ensemble partiellement ordonné ayant un premier élément o (1.1) et satisfaisant à l'axiome $\mathfrak{MC}1$ (1.3). Soit, de plus P une partie *quelconque* (même vide !) de $\mathfrak{M}$. Je *définis* $P_0=P$ et pour chaque nombre ordinal (transfini) $\zeta>0$, $P_\zeta=\bigcup_{X\subseteqq P_{\zeta-1}}(\vee X)$, $P_\zeta=\bigcup_{\zeta'<\zeta}P_{\zeta'}$ suivant que ζ est de première on de seconde espèce (nombre limite), attendu que $\vee\emptyset=0$!

Puis, je *définis* pour *chaque* $a\in\mathfrak{M}$, $P_0(a)=P(a)=P\cap(a/0)$ (1.1, 1.2) et, pour chaque ordinal (transfini) $\zeta>0$,

$$P_\zeta(a)=\bigcup_{X\subseteqq P_{\zeta-1}(a)}(\vee X)_a,\qquad P_\zeta(a)=\bigcup_{\zeta'<\zeta}P_{\zeta'}(a),$$

suivant que ζ est de première ou de seconde espèce.

On a, comme il est facile de s'en convaincre

$$\text{(1)}\qquad P_0\subseteqq P_1\subseteqq\ldots\subseteqq P_\zeta\subseteqq\ldots,$$

$$\text{(1')}\qquad P_0(a)\subseteqq P_1(a)\subseteqq\ldots\subseteqq P_\zeta(a)\subseteqq\ldots;\qquad a\in\mathfrak{M}.$$

Si $P=\emptyset$ ou bien si $P\cap(a/0)=\emptyset$ ou bien encore si $\mathfrak{M}$ *est une semi-structure complète* ([1]) *par rapport à l'union* $\vee$, les chaînes (1), (1') se réduisent chacune à leurs deux premiers termes ([1]).

Je désigne par $\zeta(P)$ le plus petit nombre ordinal (transfini) tel que $P_{\zeta(P)}=P'_{\zeta(P)+1}$; on aura alors $P_{\zeta(P)}=P_{\zeta^*}$ pour chaque $\zeta^*>\zeta(P)$; [le nombre ordinal $\zeta(P, a)$ a par rapport à la chaîne (1') même signification que $\zeta(P)$ par rapport à (1). Évidemment, la puissance de $\zeta(P)$ n'excède pas celle de $\mathfrak{M}$, ni la puissance de $\zeta(P, a)$ celle de $a/0$. *Au cas où* $\mathfrak{M}$ est une hiérarchie (1.4) à premier élément, les ordinaux $\zeta(P)$ et $\zeta(P, a)$ *sont essentiellement finis.*

1.6.1. Je pose

$$P_{\zeta(P)}=[P]^\vee\quad\text{et}\quad P_{\zeta(P,a)}(a)=[P(a)]^\vee_a,\qquad a\in\mathfrak{M}\quad(1.6).$$

2. Principaux résultats. — 2.1. Théorème. — Soient $\mathfrak{M}$ un ensemble partiellement ordonné ayant un premier élément o et satisfaisant à l'axiome $\mathfrak{MC}1$ (1.3) et P une partie quelconque de $\mathfrak{M}$. Alors :

1° *On a* $P_\zeta(a)=P_\zeta\cap(a/0)$ *pour chaque ordinal* ζ *et chaque* $a\in\mathfrak{M}$;

2° *Pour chaque* $X\subseteqq[P]^\vee$ (1.6.1) *tel que* $\vee X\neq\emptyset$ (1.3.1) *on a* $\vee X\subseteqq[P]^\vee$;

pour chaque $X \subseteqq [P(a)]^{\vee}_{a}$ (1.6.1) *on a* $(\bigvee X)_a \subseteqq [P(a)]^{\vee}_{a}$ (1.3.1), $a \in \mathfrak{M}$;

3° *On a* $[P(a)]^{\vee}_{a} = [P]^{\vee} \cap (a/o)$ *pour chaque* $a \in \mathfrak{M}$;

4° *Pour chaque* $a \in \mathfrak{M}$ *l'ensemble* $[P(a)]^{\vee}_{a}$ *a un dernier élément* $\omega_P(a) = W_a P$ *qui en tant que fonction aux valeurs dans* $\mathfrak{M}$ *pour chaque* $a \in \mathfrak{M}$, *est un opérateur d'ouverture dans* $\mathfrak{M}$ (1.5);

5° *On a* $\omega_P(x) = x$ *pour quelque* $x \in \mathfrak{M}$ *si et seulement si* $x \in [P]^{\vee}$;

6° *Si l'on a* $P \subseteqq Q (\subseteqq \mathfrak{M})$ *alors*, $\omega_Q(\omega_P(a)) = \omega_P(a)$ *pour chaque* $a \in \mathfrak{M}$.

2.2. Théorème. — *Soit* $\mathcal{H}$ *une hiérarchie* (1.4) *à premier élément et soit* A *l'ensemble de tous les points* (atomes) ([1]) *de* $\mathcal{H}$. *Si* $\mu(x)$, $x \in \mathcal{H}$ *est la fonction de Möbius* ([1]) *de* $\mathcal{H}$ *alors, la condition* $\mu(x) \neq 0$ *entraîne la condition* $x \in [A]^{\vee}$ (1.6.1). [*Cf.* ([1]), alinéa 2.4].

2.3. Théorème. — $\mathcal{H}$ *étant une hiérarchie à premier élément et* u, $v \in \mathcal{H}$ *tels que* $u \geqq v > 0$, *on a pour la fonction de Möbius* ([1]) *de* $\mathcal{H}$, $\sum_{\substack{z \in u/0 \\ vW_u z = u}} \mu(z) = 0$, *où* $vWz = W_u P$, $P = \{v, z\}$ (2.1, 4°).

Remarque. — Le théorème 2.3 est une généralisation du théorème 9 de ([3]).

Les résultats précédents sont extraits d'un travail qui sera publié ailleurs.

(*) Séance du 28 avril 1958.

([1]) Garret Birkhoff, *Lattice Theory*, revised edition, New York, 1948.

([2]) Mihail Benado, *Czechosl. Math. Journal*, 5, (80), *cahier* 3, 1955, p. 308-344.

([3]) Louis Weisner, *Transact. of Amer. Math. Soc.*, 38, 1935, p. 474-484.

TOPOLOGIE. — *Groupes d'homotopie et dualité. Suites exactes.* Note (*) de MM. **Beno Eckmann** et **Peter J. Hilton**, transmise par M. Arnaud Denjoy.

1. *Groupes d'homotopie relatifs.* — Les groupes d'homotopie $\Pi_n(A, B)$, $n > 0$, introduits dans la Note I ([1]), pour deux espaces A et B avec points-base, peuvent être reliés entre eux par des suites d'homomorphismes. Nous allons d'abord définir les groupes « relatifs » qui interviendront dans ces suites. Pour cela passons de la catégorie $\mathcal{E}$ des espaces à celle $\mathcal{E}_r$ des « paires d'espaces » ; il convient de ne pas se borner aux paires au sens habituel : plongement de A_1 comme sous-espace dans A_2, mais d'appeler *paire* $\alpha \in \mathcal{E}_n$ toute application $\alpha : A_1 \rightarrow A_2$ arbitraire. Dans $\mathcal{E}_n$ une *application* f *de* α *dans* $\beta : B_1 \rightarrow B_2$ est un système de deux applications $f_i : A_i \rightarrow B_i$, $i = 1, 2$ telles que $f_2 \circ \alpha = \beta \circ f_1$; une homotopie de f consiste en une homotopie de f_1 et une de f_2 telles que cette condition soit satisfaite pour toute valeur du paramètre de déformation. Soit $\Pi(\alpha, \beta)$ l'ensemble de ces classes d'homotopie des applications $f : \alpha \rightarrow \beta$; quant aux structures de groupe naturelles dans $\Pi(\alpha, \beta)$ les raisonnements de I (§ 1) peuvent se reproduire pour la catégorie $\mathcal{E}_n$ des paires, la notion de H-structure dans β (H'-structure dans α) étant définie de façon évidente. En

particulier, pour $\alpha : A_1 \to A_2$, soit $\Sigma\alpha$ l'application induite des suspensions $\Sigma A_1 \to \Sigma A_2$, et pour $\beta : B_1 \to B_2$, $\Omega\beta$ celle des espaces de lacets $\Omega B_1 \to \Omega B_2$. On a $\Pi(\Sigma\alpha, \beta) = \Pi(\alpha, \Omega\beta)$, et $\Pi(\Sigma^n\alpha, \beta) = \Pi(\Sigma^{n-k}\alpha, \Omega^k\beta)$, $0 \leqq k \leqq n$, est un groupe pour $n \geqq 1$, abélien pour $n \geqq 2$.

Dans la suite, seuls les cas particuliers suivants interviendront.

a. Désignons par EB l'espace des chemins dans B commençant en o, et par ρ la « projection » $EB \to B$ faisant correspondre à tout chemin dans B son extrémité; $\rho^{-1}(o) = \Omega\beta$. L'application $\Omega^{n-1}\rho : \Omega^{n-1}EB \to \Omega^{n-1}B$ est notée $\rho_n(B)$ ou ρ_n tout court; dans l'équivalence naturelle de $\Omega^{n-1}EB$ et de $E\Omega^{n-1}B$ elle s'identifie à la « projection » de $E\Omega^{n-1}B$ sur $\Omega^{n-1}B$, le noyau $\rho_n^{-1}(o)$ étant $\Omega^n B$. En vertu de la H-structure de ρ_n, $n \geqq 2$, on a une *structure de groupe naturelle* dans $\Pi(\alpha, \rho_n(B))$ pour $n \geqq 2$, abélienne pour $n \geqq 3$, pour tout α. Ce groupe est noté $\Pi_n(\alpha, B)$ et appelé $n^{\text{ième}}$ groupe d'homotopie relatif de α (par rapport à l'espace B).

Proposition 1. — *Pour l'application triviale* $\underset{\circ}{\alpha} : A_1 \to o$, $\Pi_n(\underset{\circ}{\alpha}, B)$ *s'identifie au groupe absolu* $\Pi_n(A_1, B)$; *pour* $\mathring{\alpha} : o \to A_2$, $\Pi_n(\mathring{\alpha}, B) = \Pi_{n-1}(A_2, B)$.

(*b*). Soit CA le cône de base A (où la génératrice sur o est identifiée en un point), $\iota : A \to CA$ le plongement de A comme base dans le cône, et $\iota_n(A)$ ou ι_n tout court, l'application $\Sigma^{n-1}\iota : \Sigma^{n-1}A \to \Sigma^{n-1}CA = C\Sigma^{n-1}A$; le « conoyau » de ι_n, l'espace quotient $C\Sigma^{n-1}A/\Sigma^{n-1}A$ est $\Sigma^n A$. Le groupe $\Pi(\iota_n(A), \beta)$, $n \geqq 2$ et $\beta : B_1 \to B_2$ arbitraire, abélien pour $n \geqq 3$, est noté $\Pi_n(A, \beta)$ est dit le $n^{\text{ième}}$ groupe d'homotopie relatif *dual* de β (par rapport à l'espace A).

Proposition 1'. — *Pour l'application triviale* $\mathring{\beta} : o \to B_2$, $\Pi_n(A, \mathring{\beta})$ *s'identifie au groupe absolu* $\Pi_n(A, B_2)$; *pour* $\underset{\circ}{\beta} : B_1 \to o$, $\Pi_n(A, \underset{\circ}{\beta}) = \Pi_{n-1}(A, B_1)$.

2. *Fibrations et excision.* — L'application $\beta : B_1 \to B_2$ est dite une fibration, si elle a la propriété de relèvement des homotopies (pour les applications dans B_1 et B_2 d'une certaine classe d'espaces A admis qu'on précise suivant le cas); c'est-à-dire si pour $f_1 : A \to B_1$, $f_2 = \beta \circ f_1 : A \to B_2$, toute homotopie de f_2 peut être obtenue par une homotopie de f_1 suivie de β. Le noyau $\beta^{-1}(o) = B_0 \subset B_1$ s'appelle la fibre de β. L'application $\alpha : A_1 \to A_2$ est dite une *cofibration*, si elle a la propriété d'abaissement des homotopies (pour les applications de A_1 et A_2 dans une certaine classe d'espaces); c'est-à-dire si pour $f_2 : A_2 \to B$ et $f_1 = f_2 \circ \alpha : A \to B_1$ toute homotopie de f_1 peut s'obtenir en composant α avec une homotopie de f_2. Le conoyau $A_2/\alpha A_1 = A_3$ s'appelle la cofibre de α. Si α est un plongement $A_1 \subset A$, il s'agit de la propriété *d'extension des homotopies*.

Théorèmes d'excision. — *Si* $\beta : B_1 \to B_2$ *est une fibration,* ν *le plongement de la fibre* $\beta^{-1}(o) = B_0$ *dans* B_1, *alors on a pour tout* A *admis des isomorphismes canoniques*

(*a*) $$\Pi_n(A, \beta) \cong \Pi_{n-1}(A, B_0),$$

(*b*) $$\Pi_n(A, \nu) \cong \Pi_n(A, B_2).$$

Si $\alpha : A_1 \to A_2$ *est une cofibration,* γ *la projection de* A_2 *sur la cofibre* $A_2/\alpha A_1 = A_3$, *on a pour tout* B *admis des isomorphismes canoniques*

$$(a') \qquad \Pi_n(\alpha, B) \cong \Pi_{n-1}(A_3, B),$$
$$(b') \qquad \Pi_n(\gamma, B) \cong \Pi_n(A_1, B).$$

Par exemple, (a) est induit par l'application de $\mathring{\beta} : B_0 \to o$ dans $\beta : B_1 \to B_2$ qui plonge B_0 dans B_1. L'énoncé exprime donc simplement que le groupe relatif $\Pi_n(A, \beta)$ ne change pas si l'on remplace $\beta : B_1 \to B_2$ par $\mathring{\beta} : B_0 \to o$, c'est-à-dire si l'on enlève de l'espace B_1 l'ensemble $B_1 - B_0$. Dualement, (a') exprime que $\Pi_n(\alpha, B)$ ne change pas si l'on remplace $\alpha A_1 \subset A_2$ par un point, donc en particulier si l'on enlève l'intérieur de αA_1. Si α est le plongement $A_1 \subset A_2$, cette propriété s'appelle excision.

3. *Suites exactes.* — Les homomorphismes induits $\beta_* : \Pi_n(A, B_1) \to \Pi(A, B_2)$ par $\beta : B_1 \to B_2$ pour les différents n, sont reliés par la suite relative

$$S_*(\beta) : \quad \ldots \to \Pi_n(A, B_1) \xrightarrow{\beta_*} \Pi_n(A, B_2) \xrightarrow{J} \Pi_n(A, \beta) \xrightarrow{\partial} \Pi_{n-1}(A, B_1) \xrightarrow{\beta_*} \ldots.$$

J est l'homomorphisme induit par l'application de $\mathring{\beta} : o \to B_2$ dans $\beta : B_1 \to B_2$ qui se réduit à l'identité sur B_2. L'homomorphisme ∂ est induit par l'application de $\beta : B_1 \to B_2$ dans $\mathring{\beta} : B_1 \to o$ qui est l'identité sur B_1.

De façon duale on définit pour $\alpha : A_1 \to A_2$ la suite relative

$$S^*(\alpha) : \quad \ldots \to \Pi_n(A_2, B) \xrightarrow{\alpha^*} \Pi_n(A_1, B) \xrightarrow{J} \Pi_n(\alpha, B) \xrightarrow{\partial} \Pi_{n-1}(A_2, B) \xrightarrow{\alpha^*} \ldots.$$

THÉORÈME D'EXACTITUDE. — *Les suites relatives* $S_*(\beta)$ *et* $S^*(\alpha)$ *sont exactes.*

Si β est une fibration, $S_*(\beta)$ est en vertu de (a) une suite exacte *absolue*

$$\ldots \to \Pi_n(A, B_1) \xrightarrow{\beta_*} \Pi_n(A, B_2) \xrightarrow{d} \Pi_{n-1}(A, B_0) \xrightarrow{\nu_*} \Pi_{n-1}(A, B_1) \xrightarrow{\beta_*} \ldots.$$

La même suite (²) peut s'obtenir à partir de $S_*(\nu)$, en se servant de (b). Si α est une cofibration, $S^*(\alpha)$ combinée avec (a'), ou $S^*(\gamma)$ avec (b') donne la suite exacte absolue

$$\ldots \to \Pi_n(A_2, B) \xrightarrow{\alpha^*} \Pi_n(A_1, B) \xrightarrow{d} \Pi_{n-1}(A_3, B) \xrightarrow{\gamma^*} \Pi_{n-1}(A_2, B) \xrightarrow{\alpha^*} \ldots.$$

Ces quatre suites contiennent comme cas particuliers un grand nombre des suites exactes qu'on rencontre en topologie algébrique : Si A est une sphère et β un plongement $B_1 \to B_2$, $S_*(\beta)$ est la suite exacte des groupes d'homotopie π_n(Hurewicz-Steenrod). $S^*(\alpha)$ généralise la « trackgroup sequence » (Barratt); pour $B = S_{n+k}$, $\alpha =$ plongement d'espaces compacts (ou de polyèdres) de dim $\leq 2k+2$, $A_1 \subset A_2$, $S^*(\alpha)$ se réduit à la suite de cohomotopie (Spanier)

$$\pi^k(A_2) \to \pi^k(A_1) \to \pi^k(A_3) \to \pi^{k+1}(A_2) \to \ldots,$$

et l'on peut obtenir de façon analogue celle de cohomotopie à groupe de

coefficients donné (Peterson). De même les suites classiques de cohomologie sont des cas particuliers de $S^*(\alpha)$ et $S_*(\beta)$; nous y reviendrons dans une publication ultérieure.

(*) Séance du 9 avril 1958.

(1) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2444. Cette Note est citée dans le texte par I.

(2) A des signes près (cf. une publication ultérieure, consacrée à la notion générale de *transgression*).

TOPOLOGIE ALGÉBRIQUE. — *Interprétation spectrale des invariants de Smith.* Note (*) de M. **Italo Giorgiutti**, présentée par M. Jean Leray.

Le préfaisceau ($\mathcal{F}$) introduit dans notre précédente Note (1) est maintenant un préfaisceau isomorphe à Z_k. L'étude du tableau spectral de (1) donne les résultats de Smith et montre que les bords ∂_r de la suite spectrale qu'explicite le tableau de la Note (1) sont engendrés par des homomorphismes décrits par Smith. Nous donnons ensuite quelques propriétés de cette suite spectrale.

1. $\mathcal{X}$ désigne un espace paracompact et localement compact et $\mathfrak{U} = \{U_i\}_{i\in I}$ un recouvrement de type (f) pour une transformation t de période k. Les notations seront celles de (3) (p. 32). Les p-cochaînes du recouvrement $\mathfrak{U}$ à valeur dans $\mathcal{F}$ forment un espace vectoriel sur Z_k : $X^p(U, \mathcal{F})$.

Ainsi considéré X^p est une somme directe $X^p = A^p + B^p$ ou A^p est le sous-groupe des cochaînes nulles sur les U rencontrant l'ensemble F des points fixes de t et B^p le groupe des cochaines nulles sur les U ne rencontrant pas F. Muni du bord de Čech, X est un complexe.

A est un sous-complexe mais B n'en est généralement pas un.

t définit une transformation t^* de X dans X,

$$(t^*f)U_{i_0}\cap\ldots\cap U_{i_p} = ftU_{i_0}\cap\ldots\cap tU_{i_p}.$$

A et B sont stables par t; t^* et d' commutent.

2. Interprétons les divers homomorphismes et les divers groupes du tableau spectral de (1).

Nous pouvons représenter *un élément de* $H^p(X)$ par ρx ou $x \in X^p$ et ρx est un cocycle de X^p.

De même *un élément de* ${}^{\rho-1}H^p(X)$ se représente par un cocycle x tel que $\rho x = 0$.

Plus généralement on dit que x une ρ-cochaine si $\rho x = 0$.

Si $f \in A^p$ dire que $\rho f = 0$ c'est dire que f est un d'' cocycle donc puisque A^p est t-libre c'est un d''-cobord et réciproquement.

Donc $f \in A$ *est une* ρ-*cochaîne si et seulement si il existe* $g \in A$ *tel que* $f = \bar{\rho} g$; si $f \in B^p$, on a $\rho f = 0$, donc

Tout $f \in B^p$ *est une* ρ-*cochaîne*. On trouve ensuite [*cf.* (5), p. 386] :

Une condition nécessaire et suffisante pour que $f \in X^p$ soit une ρ-cochaîne est que $f = \bar{\rho} g + f_2$ où $g \in A^p f_2 \in B^p$.

THÉORÈME :

$$H_I\left(\frac{\rho^{-1}X^p}{\bar{\rho}X^p}\right) = H^p(F, \mathcal{F}) = H^p(F, Z_k).$$

Les homomorphismes α et β de Smith [*cf*(5), p. 358] s'interprètent comme suit, dans le tableau spectral :

l'homomorphisme β se définit comme l'application i^*de (1), les propriétés des suites exactes donnent

$$\ker \beta = \operatorname{im} \Delta^* \qquad \text{et} \qquad \operatorname{im} \beta = \ker j_*;$$

l'homomorphisme α n'est autre que $\Delta^* i^{*-1}$, en effet, Δ^* fait correspondre au cocycle $\bar{\rho} g \in X^{p-1}$ le $\bar{\rho}$-cocycle $d' g \in {}^{\bar{\rho}-j}X^p$; i^* fait correspondre à la classe de $\bar{\rho} g$ son image canonique dans ${}^{\rho-1}X^p$; $\alpha = \Delta^* i^{-1}$ sera donc l'application qui a $f = \bar{\rho} g + f \in {}^{\rho-1}H^p(X)$ et fait correspondre l'élément, $d' g$ représentant une classe de ${}^{\overline{\rho-1}}H^p(X)$.

Finalement, nous obtenons

$$\begin{array}{cccccccccc}
 & \uparrow \Delta^* & & & & & & & & \\
\to & {}^{\tau}H^{n-2}(\mathfrak{X}, \mathcal{F}) & & & & {}^{\tau-1}H^{n}(\mathfrak{X}, \mathcal{F}) & & & & \\
 & \downarrow i^* & & & & \uparrow \Delta^* & & & & \\
 & {}^{\sigma-1}H^{n-2}(\mathfrak{X}, \mathcal{F}) & \xrightarrow{j_*} & H^{n-2}(F, \mathcal{F}) & \xrightarrow{\Delta^*} & {}^{\tau}H^{n-1}(\mathfrak{X}, \mathcal{F}) & & & & {}^{\tau-1}H^{n+1}(\mathfrak{X}, \mathcal{F}) \\
 & \uparrow \Delta^* & & & & \downarrow i^* & & & & \uparrow \Delta^* \\
\to & {}^{\sigma}H^{n-3}(\mathfrak{X}, \mathcal{F}) & & & & {}^{\sigma-1}H^{n-1}(\mathfrak{X}, \mathcal{F}) & \xrightarrow{j_*} & H^{n-1}(F, \mathcal{F}) & \xrightarrow{\Delta^*} & {}^{\tau}H^{n}(\mathfrak{X}, \mathcal{F}) \\
 & \downarrow i^* & & & & \uparrow \Delta^* & & & & \downarrow i^* \\
 & {}^{\tau-1}H^{n-3}(\mathfrak{X}, \mathcal{F}) & \xrightarrow{j_*} & H^{n-2}(F, \mathcal{F}) & \xrightarrow{\Delta^*} & {}^{\sigma}H^{n-2}(\mathfrak{X}, \mathcal{F}) & & & & {}^{\sigma-1}H^{n}(\mathfrak{X}, \mathcal{F}) \\
 & \uparrow & & & & \downarrow i^* & & & & \uparrow \\
\to & {}^{\tau}H^{n-4}(\mathfrak{X}, \mathcal{F}) & & & & {}^{\tau-1}H^{n-2}(\mathfrak{X}, \mathcal{F}) & \to & H^{n-2}(F, \mathcal{F}) & \xrightarrow{\Delta^*} & {}^{\sigma}H^{n-1}(\mathfrak{X}, \mathcal{F})
\end{array}$$

Signalons la propriété $\operatorname{Im} \Delta^* \subset \operatorname{Im} i^*$ dont l'interprétation en termes de suite spectrale est la suivante : rappelons que

$$E_2^{p,q} = H_1(H_0^{p,q}) = H^p(F, \mathcal{F}) \quad \text{si} \quad q \neq 0,$$
$${}^{\tau-1}H^1(\mathfrak{X}, \mathcal{F}) \quad \text{si} \quad q = 0,$$

alors

$$\delta_r^{p,q} : E_r^{p,q} \to E_r^{p+r,\, q-r+1}$$

est nul sauf pour $q = r - 1$.

COROLLAIRE. — *Si* ${}^{\tau-1}H^{n+1}(x, \mathcal{F}) = 0$,

$$E_\infty^{p,q} = H^p(F, \mathcal{F}) \quad \textit{si} \quad q \neq 0, \quad p + q = n..$$

Il nous a aussi été possible d'obtenir certaines conditions de nullité de $H^n(F, \mathcal{F})$ à partir de conditions sur les $H^n(\mathfrak{X}, F)$ et de ${}^{\rho}H^n(\mathfrak{X}, \mathcal{F})$ ou les

${}^{p-1}H^n(\mathfrak{X}, \mathcal{F})$ et d'obtenir de façon assez simple pour les sphères homologiques les résultats de Smith et divers compléments obtenus par Floyd et Liao.

(*) Séance du 28 avril 1958.

([1]) I. GIORGIUTTI, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1650.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *L'équation d'Euler-Poisson-Darboux et les distributions sousharmoniques*. Note (*) de M. **ROBERT CARROLL**, présentée par M. Jean Leray.

Extension des propriétés de croissance et de convexité des solutions de l'équation des ondes correspondant à des valeurs initiales presque sousharmoniques. Solution au sens usuel du problème de Cauchy pour l'équation d'Euler-Poisson-Darboux d'indice $n-1$.

Nous utilisons la terminologie et les notations de ([1]). Posons $x=(x_1, \ldots, x_n)$, $\omega_n=[(2\pi^{n/2})/\Gamma(n/2)]$, $S_n=r^{n-1}\omega_n$, $V_n=(rS_n)/n$ et considérons la moyenne sphérique $\mu_x(r)$ et la moyenne sur une boule $A_x(r)$ comme fonctions de r. Ces moyennes sont de fonctions $r\to f_x(r)$ de $[0, \infty)$ dans $\mathcal{E}'_x$ et elles possèdent la propriété $f_x(r)\varphi(x)=f_y(1)\varphi(ry)$. De là résulte qu'elles sont des fonctions scalairement indéfiniment dérivables pour $r>0$, donc, d'après la proposition 1 de ([3]), $\mu_x(r)\in\mathcal{E}_r(\mathcal{E}'_x)$. De plus, puisque $\mathcal{E}'_x$ est un espace de Montel, $r^k\mu_x(r)\in\mathcal{E}_r^{k+2}(\mathcal{E}'_x)$ pour $r\geq 0$ et tout entier $k\geq 0$. En particulier

$$\frac{\partial}{\partial r}\mu_x(r)=\frac{r}{n}\{\Delta\star A_x(r)\} \qquad \text{et} \qquad \frac{\partial^2}{\partial r^2}\mu_x(r)=\Delta\star\mu_x(r)-\Delta\star\frac{n-1}{n}A_x(r).$$

Soit maintenant $T\in\mathcal{D}'_x$ et considérons

$$\mu_x(r)\star T\varphi=T_\eta\mu_\xi(r)\varphi(\xi+\eta)=T_\eta\psi(r, \eta).$$

On démontre en utilisant le théorème 2, chapitre 4 de ([1]) que

$$\frac{d}{dr}\{T_\eta\psi(r, \eta)\}=T_\eta\frac{\partial\psi(r, \eta)}{\partial r}.$$

En écrivant $L_r^{n-1}=(\partial^2/\partial r^2)+[(n-1)/r](\partial/\partial r)$ il suit que

$$L_r^{n-1}(\mu_x(r)\star T)=L_r^{n-1}\mu_x(r)\star T=\Delta\star\mu_x(r)\star T.$$

Ainsi $\mu_x(r)\star T$ satisfait à l'équation d'Euler-Poisson-Darboux (EPD) d'indice $n-1$ ([4]) quelle que soit la distribution $T\in\mathcal{D}'_x$.

Supposons maintenant que T soit une distribution sousharmonique, $\Delta\star T=\nu\geq 0$ et que la mesure ν ait un support compact et qu'elle soit absolument continue avec densité $g(x)$. Alors $T=E\star g+S$ où

$$E=-\left(\frac{1}{N}\right)|x|^{2-n}, \qquad N=(n-2)\omega_n, \qquad \Delta S=0$$

et

$$(1)\qquad \mu_x(r)\star T = S - \frac{1}{N r^{n-2}}\int_{|x-\xi|\leq r} g(\xi)\, d\xi - \frac{1}{N}\int_{|x-\xi|\geq r} \frac{g(\xi)\, d\xi}{|x-\xi|^{n-2}}.$$

En désignant par $[\partial f/\partial r]$ la dérivée au sens usuel, on obtient à partir de (1), pour un x fixé, $[L_r^{n-1}(\mu_x(r)\star T)] = (1/S_n)\int_{|x-\xi|=r} g(\xi)\, dS_n^\xi$ presque partout en r. Si $g(x)$ est continue, ceci est valable partout et de plus on a pour tout x et r l'équation

$$[\Delta(\mu_x(r)\star T)] = \frac{1}{S_n}\int_{|x-\xi|=r} g(\xi)\, dS_n^\xi.$$

On démontre que la dernière formule reste valable presque partout lorsque $g(x)$ est seulement sommable. Par conséquent $\mu_x(r)\star T = \mu_x(r)\star E\star g + S$ est une solution presque partout dans le sens usuel du problème de Cauchy pour l'équation EPD d'indice $n-1$ avec les données sur la frontière $u(x, 0) = T$ et $u_r(x, 0) = 0$. Si la densité $g(x)$ de ν est continue ceci est vrai partout.

Considérons maintenant l'équation des ondes comme une équation EPD d'indice zéro. En suivant M. Weinstein ([4]), nous écrivons pour les données initiales $u(x, 0) = T$, $u_t(x, 0) = 0$:

$$(2)\qquad u(x, t) = \frac{t}{1.3\ldots(n-2)}\left(\frac{1}{t}\frac{\partial}{\partial t}\right)^{\frac{n-1}{2}}\{t^{n-2}\mu_x(t)\star T\} \qquad \text{pour } n \text{ impair},$$

$$(3)\qquad u(x, t) = \frac{t}{1.3\ldots(n-1)}\left(\frac{1}{t}\frac{\partial}{\partial t}\right)^{\frac{n}{2}}\left\{t^{n-1}B(n)\int_0^1 (1-\xi^2)^{-\frac{1}{2}}\xi^{n-1}\mu_x(\xi t)\star T\, d\xi\right\}$$

pour n pair,

où

$$B(n) = \frac{2\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)}{\sqrt{\pi}}\Gamma^{-1}\left(\frac{n}{2}\right).$$

Pour $T\in\mathcal{S}'_x$ des solutions de cette forme ont été obtenues par M. Schwartz ([2]) en se servant pour n pair des parties finies. A partir des remarques faites au début, on peut montrer que (2) et (3) sont des solutions pour $T\in\mathcal{D}'_x$ et généraliser quelques théorèmes de M. Weinstein ([4]). Pour simplifier nous nous bornerons au cas $n = 3$.

Soit de nouveau T sousharmonique, $\Delta\star T = \nu \geq 0$, alors de (2) résulte la formule $u(x, t) = \mu_x(t)\star T + (t^2/3)A_x(t)\star\nu$ dans $\mathcal{D}'_x$. On voit que $u(x, t)$ est une fonction, puisque $A_x(t)$ est absolument continue. Il s'ensuit que $u(x, t) \geq T + (t^2/3)A_x(t)\star\nu$ presque partout et que le minimum est atteint pour $t = 0$. Quant à la convexité en t pour x fixé, soit $\Delta^2\star T = \mu \geq 0$, $\Delta\star T = \nu \geq 0$, donc $\Delta\star\nu = \mu$ et l'on trouve que ν est une fonction. Nous considérons $\mu_x(|t|)$ comme une distribution dans $\mathcal{D}'_{x,t}$, alors il suit du théo-

rème 3 (chap. 4) de ([1]) et des remarques précédentes que

$$u(x, t) = \mu_x(|t|) \star \overline{T} + \frac{t^2}{3} A_x(|t|) \star (\delta_t \otimes \nu) \qquad \text{où} \quad \overline{T} = \delta_t \otimes T.$$

De plus

$$\frac{\partial u}{\partial t} = t \mu_x(|t|) \star (\delta_t \otimes \nu)$$

et

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \mu_x(|t|) \star (\delta_t \otimes \nu) + \frac{t^2}{3} A_x(|t|) \star (\delta_t \otimes \mu) \quad \text{dans } \mathcal{D}'_{x,t}.$$

Puisque u, $\partial u/\partial t$, et $\partial^2 u/\partial t^2$ sont des fonctions, il résulte du théorème 5, (chap. 2) de ([1]) que $[\partial^2 u/\partial t^2] \geqq 0$ presque partout.

(*) Séance du 28 avril 1958.

([1]) L. Schwartz, *Théorie des distributions*, Paris, 1950-1951.

([2]) L. Schwartz, *Ann. Inst. Fourier*, 2, 1950, p. 19-49.

([3]) L. Schwartz, *Journal d'Analyse mathématique*, 4, 1954-1955, p. 88-148.

([4]) A. Weinstein, *Annali di Matematica*, 4e série, 43, 1957, p. 325-340.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Un théorème d'unicité pour l'équation des ondes à une dimension.* Note (*) de M. **Edward T. Copson**, transmise par M. Joseph Kampé de Fériet.

Considérant l'équation des ondes à une dimension :

$$(1) \qquad u_{tt} = u_{xx},$$

nous nous proposons d'établir un théorème d'unicité dans le rectangle :

$$\overline{\Delta}: \quad 0 \leqq x \leqq l, \qquad 0 \leqq t \leqq T,$$

en admettant, pour les dérivées secondes de $u(x, t)$, des hypothèses moins restrictives que les hypothèses habituelles ([1]), supposant la continuité de ces dérivées secondes.

Théorème. — *Si $u(x, t)$ vérifie les conditions :*

(A) *$u(x, t)$, $u_t(x, t)$, $u_x(x, t)$ sont continues dans le rectangle fermé*

$$\overline{\Delta}: \quad 0 \leqq x \leqq l, \qquad 0 \leqq t \leqq T;$$

(B) *les dérivées secondes $u_{tt}(x, t)$, $u_{xx}(x, t)$, $u_{tx}(x, t)$, $u_{xt}(x, t)$ existent et sont bornées dans le rectangle ouvert :*

$$\Delta: \quad 0 < x < l, \qquad 0 < t < T$$

et l'on a en tout point de Δ :

$$u_{xt}(x, t) = u_{tx}(x, t);$$

(C) *$u(x, t) = u_t(x, t) = 0$ pour $t = 0$, $0 \leqq x \leqq l$;*

(D) *$u_x(x, t) . u_t(x, t) = 0$ pour $x = 0$ et $x = l$, $0 \leqq t \leqq T$;*

(E) *$u(x, t)$, vérifie l'équation des ondes en tout point de Δ,*

alors

$$u(x, t) = 0 \quad \text{dans } \bar{\Delta}.$$

La démonstration n'utilise que les deux lemmes élémentaires bien connus :

(α) *Si $f(x)$ possède une dérivée bornée $f'(x)$ en tout point de l'intervalle fermé $[a, b]$, alors*

$$f'(x) \in L[a, b] \quad \text{et} \quad \int_a^b f'(x)\, dx = f(b) - f(a);$$

(β) *Si $f(x, t) \in L[a, b]$ pour chaque t fixe dans $\alpha \leqq t \leqq \beta$ et si $f_t(x, t)$ existe et est bornée dans $a \leqq x \leqq b$, $\alpha \leqq t \leqq \beta$, alors*

$$\int_a^b f_t(x, t)\, dx = \frac{d}{dt} \int_a^b f(x, t)\, dx.$$

Ceci étant, considérons

$$I(a, b, t) = \int_a^b (u_x^2 + u_t^2)\, dx,$$

où a et b sont des constantes données telles que $0 < a < b < l$; $I(a, b, t)$ est une fonction continue de a, b, t et tend vers

$$I(t) = \int_0^l (u_x^2 + u_t^2)\, dx,$$

quand $a \to +0$ et $b \to l - 0$; $I(t)$ est une fonction continue de t qui s'annule pour $t = 0$.

D'après le lemme (β) :

$$\frac{d}{dt} I(a, b, t) = \int_a^b \frac{\partial}{\partial t}(u_x^2 + u_t^2)\, dx,$$

puisque

$$\frac{\partial}{\partial t}(u_x^2 + u_t^2) = 2 u_x u_{xt} + 2 u_t u_{tt}$$

est borné dans $0 < \alpha \leqq t \leqq \beta \leqq T$, $0 < a \leqq x \leqq b < l$.

Mais d'après l'hypothèse (B) :

$$\frac{\partial}{\partial t}(u_x^2 + u_t^2) = \frac{\partial}{\partial x}(2 u_x u_t).$$

Donc, d'après le lemme (α) :

$$\frac{d}{dt} I(a, b, t) = 2 u_x(b, t) u_t(b, t) - 2 u_x(a, t) u_t(a, t).$$

Mais $u_x u_t$ étant uniformément continu dans le rectangle fermé $\bar{\Delta}$, il en résulte que $u_x(x, t)u_t(x, t)$ tend vers zéro, uniformément en t, lorsque $x \to +0$ et $x \to l - 0$. Par conséquent $d/dt\,\mathrm{I}(a, b, t)$ tend vers zéro uniformément par rapport à t dans $0 < \alpha \leq t \leq \beta \leq \mathrm{T}$ lorsque $a \to +0$ et $b \to l - 0$. Il en résulte que

$$\frac{d}{dt}\mathrm{I}(t) = 0$$

pour $0 < t < \mathrm{T}$. Donc $\mathrm{I}(t)$ est constant dans cet intervalle; mais $\mathrm{I}(t)$ étant continue dans $0 \leq t \leq \mathrm{T}$ et nul pour $t = 0$; on a finalement

$$\mathrm{I}(t) = \int_0^l (u_x^2 + u_t^2)\,dx = 0 \qquad \text{pour} \quad 0 \leq t \leq \mathrm{T}.$$

Ceci implique $u_x(x, t) = u_t(x, 0) = 0$ dans $\bar{\Delta}$ et par conséquent

$$u(x, t) = \mathrm{Cte} = 0 \quad \text{dans } \bar{\Delta}.$$

(*) Séance du 28 avril 1958.

(1) I. G. PETROVSKY, *Lectures on partial differential equations*, New York, 1954, p. 108-111.

ANALYSE INFINITÉSIMALE. — *Le prolongement analytique des séries d'itérateurs.* Note (*) de M. **Michel A. McKiernan**, présentée par M. Maurice Fréchet.

Désignons par $f^{[n]}$ le résultat de l'application (1) de l'itérateur $\mathbf{I}^n$ sur la fonction f. Alors $f^{[n]}(\mathrm{x}) = \mathbf{I}^n f(\mathrm{x}) = f\{f^{[n-1]}(\mathrm{x})\}$ et $f^{[0]}(\mathrm{x}) = \mathrm{x}$ pour tout nombre complexe x. Si, pour x, $f^{[n]}(\mathrm{x})$ détermine un nombre complexe pour tout entier positif n, alors on associe avec cette fonction f et ce nombre x une fonction analytique de la variable z,

$$\varphi(\mathrm{x}; \mathrm{z}) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{[n]}(\mathrm{x})}{\mathrm{z}^{n+1}}$$

définie (en général) dans un voisinage de ∞, disons pour $|\mathrm{z}| > k(\mathrm{x})$.

Soit c un nombre complexe quelconque. On peut développer la fonction φ dans une série de Laurent autour de c. Puisque $\varphi(\mathrm{x}, \infty) = 0$, cette série ne contient que des puissances négatives de $(\mathrm{z} - \mathrm{c})$ et converge pour tout z tel que $|\mathrm{z} - \mathrm{c}| > \rho(\mathrm{x}; \mathrm{c})$, où $\rho(\mathrm{x}; \mathrm{c}) \leq k(\mathrm{x}) + |\mathrm{c}|$.

$$(1) \qquad \varphi(\mathrm{x}; \mathrm{z}) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha_n(\mathrm{x}; \mathrm{c})}{(\mathrm{z} - \mathrm{c})^{n+1}}, \qquad \text{ou} \quad \alpha_n(\mathrm{x}; \mathrm{c}) = \sum_{r=0}^{\infty} \binom{r}{n} (-\mathrm{c})^{n-r} f^{[r]}(\mathrm{x}).$$

On appellera le cercle $|\mathrm{z} - \mathrm{c}| = \rho(\mathrm{x}; \mathrm{c})$ brièvement « le cercle $\rho(\mathrm{x}; \mathrm{c})$ ». Évidemment toutes les singularités de $\varphi(\mathrm{x}; \mathrm{z})$ se trouvent soit sur le cercle $\rho(\mathrm{x}; \mathrm{c})$, soit dans son intérieur.

Mais si l'on emploie les itérateurs $\mathbf{I}^n$, les $\alpha_n(x; c)$ deviennent

$$\alpha_n(x; c) = \{(\mathbf{I} - c\mathbf{I}^0)^n f\}(x), \qquad \text{ou brièvement} \quad (\mathbf{I} - c\mathbf{I}^0)^n f(x),$$

où la puissance est relative à l'opération « $\hat{x}$ » définie en ([1]).

Soit g une fonction analytique autour de c, $g(z) = \sum a_n(z-c)^n$, dont le rayon de convergence est $r(c)$, c'est-à-dire que g est analytique dans le cercle $r(c)$. Par un procédé analogue à celui employé par M. Hadamard en démontrant son théorème sur la multiplication des singularités, on prouve les résultats suivants :

Lemme. — *Si l'intérieur du cercle* $r(c)$ *contient le cercle* $\rho(x; c)$, *alors*

$$(2) \qquad \frac{1}{2\pi i}\oint_{\mathcal{C}} \varphi(x; z)\, g(z)\, dz = \sum_{n=0}^{\infty} a_n(\mathbf{I} - c\mathbf{I}^0)^n f(x),$$

où $\mathcal{C}$ *est un cercle de centre* c, *contenu dans la région annulaire entre les cercles* $\rho(x; c)$ *et* $r(c)$.

Si c_1 est un nombre complexe contenu dans le cercle $r(c)$ de convergence de la série $g(z) = \sum a_n(z-c)^n$, soit $g(z) = \sum b_n(z-c_1)^n$ la continuation analytique et $r(c_1)$ le cercle de convergence correspondant. Pour ce nombre c_1, il existe aussi un développement de φ, obtenu en remplaçant c en (1) par c_1. Soit $\rho(x; c_1)$ le cercle correspondant. Du lemme il s'ensuit que si l'intérieur du cercle $r(c_1)$ contient le cercle $\rho(x; c_1)$, alors

$$(3) \qquad \frac{1}{2\pi i}\oint_{\mathcal{C}_1} \varphi(x; z)\, g(z)\, dz = \sum_{n=0}^{\infty} b_n(\mathbf{I} - c_1\mathbf{I}^0)^n f(x),$$

où $\mathcal{C}_1$ est un cercle contenu dans la région annulaire entre $r(c_1)$ et $\rho(x; c_1)$. Mais $\mathcal{C}_1$ peut être déformé, d'une façon continue et sans traverser des singularités ni de $\varphi(x; z)$, ni de $g(z)$, en $\mathcal{C}$ défini dans le lemme, ce qui implique que les séries (2) et (3) sont égales.

Théorème 1. — *Si* $g(z) = \sum b_n(z-c_1)^n$ *est une continuation de* $g(z) = \sum a_n(z-c)^n$, *où les cercles de convergence sont respectivement* $r(c_1)$ *et* $r(c)$, c_1 *intérieur au cercle* $r(c)$, *et si, pour le nombre* x *donné*, $\rho(x; c_1) < r(c_1)$ *et* $\rho(x; c) < r(c)$, *alors*

$$(4) \qquad \sum_{n=0}^{\infty} b_n(\mathbf{I} - c_1\mathbf{I}^0)^n f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n(\mathbf{I} - c\mathbf{I}^0)^n f(x).$$

Si $\mathbf{A}$ est un opérateur défini par $\mathbf{A} = \sum a_n(\mathbf{I} - c\mathbf{I}^0)^n$, il est évident que (2) est la valeur que la fonction $\mathbf{A}f$ prend pour x.

Un tel opérateur $\mathbf{A}$ est *dit analytique dans un voisinage de* $c\mathbf{I}^0$, et *l'on dit que* $\mathbf{A}$ *correspond à la fonction analytique* g. Si le théorème 1 s'applique pour

tout x appartenant au domaine de $\mathbf{A}f$, la formule (4) fournit, pour les opérateurs analytiques, l'analogue du théorème de monodromie.

Théorème 2. — *Si* **A** *et* **B** *sont des opérateurs analytiques dans un voisinage de* $c\mathbf{I}^0$, *correspondant respectivement aux fonctions analytiques g et h, alors* $\mathbf{A}+\mathbf{B}$ *et* $\mathbf{A}\hat{\times}\mathbf{B}$ *correspondent respectivement aux fonctions g + h et g.h. C'est-à-dire*

$$(\mathbf{A}+\mathbf{B})f(x)=\frac{1}{2\pi i}\oint\varphi(x;z)\{g(z)+h(z)\}\,dz,$$

$$(\mathbf{A}\hat{\times}\mathbf{B})f(x)=\frac{1}{2\pi i}\oint\varphi(x;z)\{g(z)\,h(z)\}\,dz.$$

En outre, le raisonnement précédent permet d'introduire l'opération $\hat{\times}$ sans rapport à la fonction $g^{[-1]}$, employée dans la Note [1].

Application. — Comme nous l'avons démontré, l'équation aux différences et sa solution

(5) $$f(x+1)-f(x)=h(x),\qquad f(x)=-\sum_{n=0}^{\infty}h(x+n),$$

s'obtiennent, pourvu que cette série converge, à partir de l'équation opératoire et de sa solution

(6) $$\mathbf{F}\times\mathbf{I}-\mathbf{F}\times\mathbf{I}^0=\mathbf{H},\qquad \mathbf{F}\leq\frac{-\mathbf{H}}{\mathbf{I}^0-\mathbf{I}}=-\mathbf{H}\times\sum_{n=0}^{\infty}\mathbf{I}^n.$$

Afin de résoudre l'équation aux différences, Nörlund [2] a développé une méthode de sommation pour la série (5), même si elle diverge. Une solution de (5) peut être obtenue encore par la continuation analytique de l'opérateur $\mathbf{I}^0/(\mathbf{I}^0-\mathbf{I})$, par exemple, au voisinage de $2\mathbf{I}^0$.

(7) $$\mathbf{F}\leq\frac{\mathbf{H}}{\mathbf{I}^0-(2\mathbf{I}^0-\mathbf{I})}=\mathbf{H}\times\sum_{n=0}^{\infty}(-1)^n\sum_{r=0}^{n}\binom{n}{r}(-2)^{n-r}\mathbf{I}^r.$$

Appliquant (7) à $g(z)=z+1$, on obtient

(8) $$f(z)=\sum_{n=0}^{\infty}(-1)^n\sum_{r=0}^{\infty}\binom{n}{r}(-2)^{n-r}h(z+r).$$

On vérifie aisément que (8) converge vers une solution de (5) dans beaucoup de cas où la série (5) diverge, par exemple si $h(z)=a^z$ pour $1<a<3$.

Considérons enfin

$$\mathbf{I}^{-1}=\mathbf{I}^0/\mathbf{I}=\sum_{n=0}^{\infty}\sum_{r=0}^{n}\binom{n}{r}(-1)^r\mathbf{I}^r.$$

Si cette série converge pour une fonction f, alors la fonction $h=\mathbf{I}^{-1}f$ satisfait à l'équation

$$h(f)\subseteq j.$$

(*) Séance du 14 avril 1958.

([1]) M. A. Mc Kiernan, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2331.

([2]) N. E. Nörlund, *Vorlesungen über Differenzenrechnung*, Berlin, 1924.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Classe de saturation des procédés de sommation de Hölder et de Riesz.* Note de M. **Slobodan Aljančić**, présentée par M. Paul Montel.

Dans un Mémoire ([1]), M. Favard a montré que le phénomène de la saturation du procédé de Cesàro dans le cas des séries de Fourier a son origine dans un théorème d'équivalence portant sur la sommation des séries numériques. Nous allons donner ici des théorèmes analogues pour les procédés de Hölder et de Riesz, ce qui nous permettra de trouver leurs classes de saturation.

Soit $S = \Sigma u_\nu$ une série dont les termes appartiennent à un espace de Banach et Γ un procédé de sommation défini par une matrice triangulaire $\| \gamma_{\nu,n} \|$:

$$\Gamma_n(S) = \sum_{\nu=0}^{n-1} \gamma_{\nu,n} u_\nu.$$

Les procédés de Cesàro $C^{(k)}$, de Riesz $R^{(k,\lambda)}$, de Hölder $H^{(k)}$ et le procédé $\mathcal{H}^{(k)}$ sont définis par

$$C^{(k)}: \qquad \gamma_{\nu,n} = \left(1 - \frac{\nu}{n}\right)\left(1 - \frac{\nu}{n+1}\right)\cdots\left(1 - \frac{\nu}{n+k-1}\right);$$

$$R^{(k,\lambda)}: \qquad \gamma_{\nu,n} = \left(1 - \frac{\lambda_\nu}{\lambda_n}\right)\left(1 - \frac{\lambda_\nu}{\lambda_{n+1}}\right)\cdots\left(1 - \frac{\lambda_\nu}{\lambda_{n+k-1}}\right), \qquad (\lambda_0 = 0 \text{ et } \lambda_n \leqq \lambda_{n+1} \to \infty);$$

$$H^{(k)} \qquad \gamma_{\nu,n} = 1 - \frac{\nu}{n}\left(1 + \Sigma_{\nu,n}^{(1)} + \ldots + \Sigma_{\nu,n}^{(k-1)}\right);$$

$$\mathcal{H}^{(k)}: \qquad \gamma_{\nu,n} = \frac{(k-1)!}{(\log n)^{k-1}}\left[\Sigma_{\nu,n}^{(k-1)} - \ldots + (-1)^{k-2}\Sigma_{\nu,n}^{(1)} + (-1)^{k-1}\left(1 - \frac{\nu}{n}\right)\right];$$

où l'on a posé

$$\Sigma_{\nu,n}^{(m)} = \sum_{i_m=\nu+1}^{n} \frac{1}{i_m} \sum_{i_{m-1}=\nu+1}^{i_m} \frac{1}{i_{m-1}} \cdots \sum_{i_2=\nu+1}^{i_3} \frac{1}{i_2} \sum_{i_1=\nu+1}^{i_2} \frac{1}{i_1}.$$

Dans les théorèmes suivants, s désigne la somme généralisée de la série S par un des procédés de sommation ci-dessus.

Théorème 1. — *Si l'on pose* $T = \Sigma \nu u_\nu$ *et* $-1 < \alpha < k$,

$$C_n^{(k)}(S) - s = O\left(\frac{\log^\beta n}{n^{\alpha+1}}\right) \Leftrightarrow C_n^{(k)}(T) = O\left(\frac{\log^\beta n}{n^\alpha}\right).$$

Théorème 2. — *Si l'on pose* $T = \Sigma \nu u_\nu$ *et* $-1 < \alpha < 1$,

$$H_n^{(k)}(S) - s = O\left(\frac{\log^\beta n}{n^{\alpha+1}}\right) \Leftrightarrow \mathcal{H}_n^{(k)}(T) = O\left(\frac{(\log n)^{\beta-k+1}}{n^\alpha}\right).$$

THÉORÈME 3. — *Si* $\lambda_{n+1} = O(\lambda_n)$ *et si l'on pose* $T_\lambda = \Sigma\lambda_\nu u_\nu$,

$$R_n^{(k,\lambda)}(S) - s = O\left(\frac{1}{\lambda_n}\right) \Leftrightarrow R_n^{(k,\lambda)}(T_\lambda) = O(1).$$

Nous remarquons que dans ces trois cas la condition à droite entraîne la sommabilité de la série S (vers s).

Soit F :

$$\frac{a_0}{2} + \sum_{\nu=1}^{\infty} (a_\nu \cos\nu t + b_\nu \sin\nu t)$$

la série de Fourier d'une fonction f et appliquons-lui le procédé de Hölder $H^{(k)}$. Étant donné que, dans ce cas

$$|1 - \gamma_{\nu,n}| \sim A_\nu \frac{\log^{k-1} n}{n}, \quad n \to \infty, \quad \text{avec} \quad A_\nu > 0,$$

d'après un théorème de M. Favard ([1]), le procédé $H^{(k)}$ admet une classe de saturation et l'approximation des éléments de celle-ci est d'ordre $(\log^{k-1} n)/n$. En appliquant, d'une part, le théorème 2 (avec $\alpha = 0$ et $\beta = k - 1$) à la série F, on trouve que la classe de saturation est caractérisée par

$$(1) \qquad \mathcal{H}_n^{(k)}(\overline{F}) = O(1),$$

où $\overline{F}$ désigne la série

$$(2) \qquad \Sigma\nu(a_\nu \cos\nu t + b_\nu \sin\nu t);$$

d'autre part, on peut démontrer que (1) entraîne que (2) est la série de Fourier d'une fonction bornée presque partout. Par conséquent, on a le

THÉORÈME 4. — *La classe de saturation du procédé* $H^{(k)}$ *est celle des fonctions* f *dont la conjuguée* $\overline{f} \in \text{Lip}\, 1$ *et l'approximation est d'ordre* $(\log^{k-1} n)/n$.

On trouve donc la même classe de saturation que dans le cas des procédés de Cesàro $C^{(k)}$, mais avec un ordre d'approximation différent. En comparant entre eux les procédés $C^{(k)}$ et $H^{(k)}$ pour k fixe et les procédés $H^{(k)}$ pour différentes valeurs de k, on voit, d'une part, que les procédés, équivalents au point de vue de la sommation, ne le sont pas au point de vue de l'approximation et, d'autre part, qu'un procédé plus puissant dans un sens est effectivement plus faible dans l'autre.

En appliquant le théorème 3 à la série F, on trouve d'une manière analogue le

THÉORÈME 5. — *Si la suite* λ_n *est en plus convexe, la classe de saturation du procédé* $R^{(k,\lambda)}$ *est celle des fonctions* f *telles que* $\lambda_n a_n$ *et* $\lambda_n b_n$ *sont des coefficients de Fourier d'une fonction bornée presque partout et l'approximation est d'ordre* $1/\lambda_n$.

En particulier, si $\lambda_n = n^m$ la classe de saturation est celle de fonctions f telles que $f^{(m-1)}$ ou $\overline{f}^{(m-1)} \in \text{Lip}\, 1$, suivant que m est pair ou impair, — résultat dû à M. Zamansky ([2]).

(1) *J. Math. pures et appl.* (sous presse).
(2) *Ann. Éc. Norm.*, (3), 67, 1950, fasc. 2.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Vecteurs et tenseurs invariants sur un espace homogène.* Note (*) de M. **Raymond Couty**, présentée par M. Joseph Pérès.

Certains des résultats obtenus par Bochner, Lichnerowicz (1), Yano (2), pour les tenseurs d'un espace proprement riemannien compact sont valables pour les tenseurs G-invariants définis sur un espace homogène proprement riemannien G/H. Étude du cas où l'algèbre de cohomologie des n-formes G invariantes est de dimension 1.

1. Soit $a_{i_1 \dots i_p}$ un tenseur G-invariant sur un espace homogène proprement riemannien G/H. $a_{i_1 \dots i_p} a^{i_1 \dots i_p}$ est constant, donc

$$\nabla_l \nabla_k a^{i_1 \dots i_p} a_{i_1 \dots i_p} + \nabla_l a^{i_1 \dots i_p} \nabla_k a_{i_1 \dots i_p} = 0; \tag{1}$$

il en résulte alors que sur un tel espace, *si un tenseur* G-*invariant a une dérivée covariante d'ordre quelconque nulle, il est à dérivée covariante nulle.*

Si l'espace est hermitien, T et Φ désignant respectivement le tenseur de torsion et le tenseur définissant la structure presque complexe, $\nabla T = 0$ entraîne

$$\nabla_k \nabla_l \Phi = 0,$$

d'où

Théorème 1. — *Tout espace hermitien compact (resp. homogène) dont le tenseur de torsion est à dérivée covariante nulle dans la connexion riemannienne est kählérien.*

2. Pour un vecteur ξ quelconque, on a, Δ désignant le laplacien

$$(\Delta \xi)_i = R_{pi} \xi^p - \nabla_l \nabla^l \xi_i, \tag{2}$$

et, en utilisant l'invariance de ξ on en déduit :

Théorème 2. — *Sur un espace homogène proprement riemannien, il n'existe pas de vecteur* G-*invariant harmonique (resp. de Killing) vérifiant* $R_{ij} \xi^i \xi^j \geqq 0$ (resp. $R_{ij} \xi^i \xi^j \leqq 0$), *à moins qu'il soit à dérivée covariante nulle. Si la courbure de Ricci est définie positive (resp. négative) il n'existe pas de vecteur harmonique (resp. de Killing) non nul.*

On peut obtenir des résultats analogues pour les tenseurs harmoniques (resp. de Killing), en considérant, suivant Yano-Bochner (2) pour tout tenseur $\xi_{i_1 \dots i_p}$ le signe de

$$F(\xi_{i_1 \dots i_p}) = R_{ij} \xi^{i i_2 \dots i_p} \xi^j_{\ i_2 \dots i_p} + \frac{p-1}{2} R_{ijkl} \xi^{ij i_3 \dots i_p} \xi^{kl}_{\ \ i_3 \dots i_p}.$$

En remarquant que, pour toute 1-forme G-invariante ξ, $d\delta\xi = 0$, on obtient, pour l'existence des 1-formes G-invariantes conformes le même résultat que pour les 1-formes de Killing. Q désignant l'opérateur (1 b) qui à toute 1-forme ξ

fait correspondre la 1-forme

$$(R\xi)_i = 2R_{ip}\xi^p,$$

toute 1-forme G-invariante conforme vérifie

$$\Delta\xi = Q\xi.$$

Si l'espace homogène est espace d'Einstein, on a pour une telle forme $\delta\xi = 0$, dans ce cas, *toute 1-forme G-invariante conforme définit une isométrie.*

3. Nous nous plaçons maintenant dans le cas où l'algèbre de cohomologie, relativement à l'opérateur d des n-formes G-invariantes est de dimension un. On désignera par $\mathcal{H}_{(n)}$ tout espace homogène vérifiant cette condition. Sur un tel espace toute 1-forme G-invariante vérifie $\delta\xi = 0$, de plus, toute p-forme G-invariante est décomposable d'une manière unique en somme de trois formes G-invariantes respectivement harmonique, homologue à 0, cohomologue à 0 [3].

THÉORÈME 3. — *Sur un espace $\mathcal{H}_{(n)}$ une 1-forme G-invariante définit une isométrie si et seulement si elle est solution de l'équation*

$$\Delta\xi = Q\xi.$$

λ_1 désignant la plus petite valeur propre de l'opérateur Q sur les 1-formes G-invariantes de $\mathcal{H}_{(n)}$, de (2) on déduit que, *les valeurs propres de l'opérateur Δ sur ces mêmes 1-formes sont supérieures ou égales à λ_1.*

4. Une p-forme conforme a des composantes $\xi_{i_1 \ldots i_p}$ vérifiant la relation

$$\alpha_{i_1 \ldots i_p l} = \nabla_l \xi_{i_1 \ldots i_p} + \nabla_{i_1} \xi_{l i_2 \ldots i_p} - \frac{2}{n} g_{i_1 l} \nabla_r \xi^r{}_{i_2 \ldots i_p} = 0.$$

On a, pour l'existence de ces p-formes des conditions analogues à celles du paragraphe 2 pour les formes de Killing.

Considérons, suivant Yano-Bochner [2], l'opérateur S qui à la p-forme $\xi_{i_1 \ldots i_p}$, fait correspondre la p-forme $S\xi$ définie par

$$(S\xi)_{i_1 \ldots i_p} = \sum_{s=1}^{p} R^l{}_{i_s} \xi_{i_1 \ldots i_{s-1} l i_{s+1} \ldots i_p} + \sum_{s<t}^{1 \ldots p} R^{lm}{}_{i_s i_t} \xi_{i_1 \ldots i_{s-1} l i_{s+1} \ldots i_{t-1} m i_{t+1} \ldots i_p},$$

β désignant la 1-forme

$$\beta_l = p\,\xi^{i_1 \ldots i_p} \alpha_{i_1 \ldots i_p l},$$

on obtient, par un calcul local,

$$(3) \qquad \delta\beta = \left[\left(p\,\Delta\xi + \left(1 - \frac{2}{n}\right) d\,\delta\xi - (p+1)\,S\xi\right), \xi\right] - \frac{p}{2}(\alpha, \alpha).$$

En utilisant le fait que, pour toute 1-forme β, G-invariante sur $\mathcal{H}(n)$, $\delta\beta = 0$ $\left(\text{resp. sur V compact, pour toute 1-forme } \beta, \int_V \delta\beta = 0\right)$, on obtient.

THÉORÈME 4. — *Sur un espace proprement riemannien orientable compact [resp. $\mathcal{H}(n)$] une p-forme (resp. G-invariante) est conforme si et seulement si*

elle est solution de l'équation

$$p\,\Delta\xi + \left(1 - \frac{2}{n}\right) d\,\delta\xi = (p+1)\,S\xi.$$

De (3) on déduit, en désignant par μ_1 la plus petite valeur propre de l'opérateur $(p+1)\,S$ sur les p-formes de V compact (resp G-invariantes de $\mathcal{H}_{(n)}$) que *les valeurs propres de l'opérateur* Δ *sur les p-formes cofermées ou fermées* (*resp.* G-*invariantes cofermées ou fermées*) *sont respectivement supérieures ou égales à* μ_1/p et $\mu_1/[p+1-(2/n)]$.

Si l'espace est à courbure constante, pour toute p-forme ξ, on a

$$S\xi = \frac{Rp(n-p)}{n(n-1)}\xi$$

(R désignant la courbure scalaire, que nous supposerons positive).

Toute p-forme ξ peut alors être décomposée suivant $\xi = \zeta + \omega$, où ζ est cohomologue à o et ω homologue à o, si ξ est conforme, on a

(4) $$\Delta\zeta = K_1\zeta \qquad \left(K_1 = \frac{R(p+1)(n-p)}{n(n-1)}\right),$$

(5) $$\Delta\omega = K_2\omega \qquad \left(K_2 = \frac{pK_1}{p+1-\frac{2}{n}}\right).$$

(4) définit des p-formes de Killing et (5) des p-formes que nous appellerons suivant Lichnerowicz ([1c]) conformes pures.

THÉORÈME 5. — *Sur un espace proprement riemannien à courbure constante orientable compact* (*resp.* $\mathcal{H}_{(n)}$), *les valeurs propres de l'opérateur* Δ *sur les p-formes cofermées ou fermées* (*resp.* G-*invariantes cofermées ou* G-*invariantes fermées*) *sont respectivement supérieures ou égales à* K_1 *ou* K_2. *L'espace vectoriel* L *des formes conformes est somme directe des espaces vectoriels* L_1 *et* L_2 *des formes de Killing et des formes conformes pures.*

(*) Séance du 28 avril 1958.

([1]) *a. Comptes rendus*, 230, 1950, p. 2416; *b. Ibid.*, 241, 1955, p. 726; *c. Some problems on transformations of riemannian and Kählerian manifolds.* (Notes miméographiées, Princeton, 1955.)

([2]) *Ann. Math. Studies*, n° 32, Princeton, 1953.

([3]) HANO, *Amer. J. Math.*, 79, n° 4, 1957, p. 885-900.

ANALYSE NUMÉRIQUE. — *Procédé itératif pour la résolution numérique d'un système d'équations linéaires.* Note de (*) M. **NOËL GASTINEL**, présentée par M. Joseph Pérès.

Utilisation de projections successives sur des hyperplans parallèles aux faces d'un polyèdre convexe de centre de symétrie le point-solution. Détermination de la convergence par un rapport de valeurs propres.

1. *Notations.* — Dans l'espace euclidien R^n, (x) désigne le point dont la matrice-colonne des coordonnées est

$$x=\begin{pmatrix}\xi_1\\ \xi_2\\ \vdots\\ \xi_n\end{pmatrix}, \qquad \|x\| \text{ la norme : } \quad \|x\|^2=\sum_{i=1}^{i=n}\xi_i^2.$$

Le système est écrit :

$$\text{soit } f_i(x)=0 \quad (i=1, \ldots, n), \qquad \text{soit } Ax+b=0;$$

$A=(\alpha_{ij})$, matrice (n, n) non singulière, A^T sa transposée; b, matrice colonne des « termes constants »; (x^*) le point-solution, (x_0) un point initial quelconque;

$$\Phi(x)=\sum_{i=1}^{i=n}|f_i(x)|.$$

Enfin, pour une matrice B, on pose

$$M(B)=\underset{x\neq 0\in R^n}{\mathrm{Max}}\frac{\|Bx\|}{\|x\|}, \qquad M'(B)=\underset{x\neq 0\in R^n}{\mathrm{Min}}\frac{\|Bx\|}{\|x\|}$$

et l'on sait que, si $\lambda_1\geqq\lambda_2, \ldots, \lambda_n\geqq 0$ sont les valeurs propres de B^TB,

$$M(B)=\sqrt{\lambda_1}, \qquad M'(B)=\sqrt{\lambda_n}.$$

Dans le cas où B serait symétrique définie positive,

$$M(B)=\Lambda_1, \qquad M'(B)=\Lambda_n,$$

les $\Lambda_1\geqq\ldots\Lambda_n>0$ étant les valeurs propres de B elle-même.

2. *L'ensemble* π des points (x), tels que $\Phi(x)=\Phi(x_0)$ est la frontière d'un polyèdre convexe de R^n, ayant le point (x^*) pour centre de symétrie. Celle-ci est constituée par des « faces », parties d'hyperplans. En supposant, d'abord que $f_i(x_0)\neq 0$ pour tout i, il existe une et une seule de ces « faces » contenant (x_0). On prouve aisément que l'hyperplan parallèle à celle-ci et passant par (x^*) admet pour équation

$$\sum_{i=1}^{i=n}f_i(x)\frac{|f_i(x_0)|}{f_i(x_0)}=0. \tag{1}$$

Cela met en évidence une matrice colonne $m(x_0)$ dont les éléments sont

$$\mu_i=\frac{|f_i(x_0)|}{f_i(x_0)}=\text{signe}\,(f_i(x_0)) \quad (i=1, \ldots, n) \qquad \text{et} \qquad |\mu_i|=1.$$

La matrice-colonne $V(x_0)=A^T m(x_0)$ est constituée par les composantes d'un vecteur orthogonal à l'hyper plan (1). La méthode proposée consiste à

prendre pour itéré suivant x_0, x_1, tel que (x_1) soit la projection orthogonale de (x_0) sur (1).

On trouve

$$(2)\qquad x_1 = x_0 - \frac{\Phi(x_0)}{\|V(x_0)\|^2} V(x_0) = x_0 - \frac{\Phi(x_0)}{\|A^T m(x_0)\|^2} A^T m(x_0).$$

Dans le cas où, pour certaines valeurs de i, $f_i(x_0) = 0$, on convient de prendre les μ_i relatifs à ces indices égaux à $+1$; si bien que $m(x_0)$ existe toujours et (2) est toujours applicable.

3. *L'itération* consiste à partir de (x_0) et prendre successivement :

$$x_n = x_{n-1} - \frac{\Phi(x_{n-1})}{\|V(x_{n-1})\|^2} V(x_{n-1}), \qquad V(x_{n-1}) = A^T m(x_{n-1}).$$

L'orthogonalité assure que

$$(3)\qquad \|x^* - x_n\|^2 = \|x^* - x_{n-1}\|^2 - \|x_n - x_{n-1}\|^2 = \|x^* - x_{n-1}\|^2 (1 - L(x_{n-1})),$$

avec

$$L(x_{n-1}) = \frac{\Phi^2(x_{n-1})}{\|V(x_{n-1})\|^2 \|x^* - x_{n-1}\|^2} \leq 1,$$

mais, puisque

$$\Phi^2(x_{n-1}) = \left[\sum_{i=1}^{i=n} |f_i(x_{n-1})|\right]^2 \geq \sum_{i=1}^{i=n} f_i^2(x_{n-1})$$
$$= \|A(x^* - x_{n-1})\|^2 \geq (M'(A))^2 \|x^* - x_{n-1}\|^2$$

et que

$$\|V(x_{n-1})\|^2 = \|A^T m(x_{n-1})\|^2 \leq (M(A^T))^2 \|m(x_{n-1})\|^2 \leq n(M(A^T))^2,$$
$$L(x_{n-1}) \geq \frac{1}{n}\left(\frac{M'(A)}{M(A^T)}\right)^2.$$

De là

$$(3')\qquad \|x^* - x_n\| \leq \|x^* - x_{n-1}\| \sqrt{1 - \frac{1}{n}\left(\frac{M'(A)}{M(A^T)}\right)^2}.$$

Si λ_n est la plus petite, λ_1 la plus grande valeur propre de $A^T A$, (3′) s'écrit

$$(3'')\qquad \|x^* - x_n\| \leq \|x^* - x_{n-1}\| \sqrt{1 - \frac{\lambda_n}{n\lambda_1}}$$

et

$$(4)\qquad \|x^* - x_n\| \leq \|x^* - x_0\| \left(\sqrt{1 - \frac{\lambda_n}{n\lambda_1}}\right)^n,$$

(4) prouve que si A est non singulière, le procédé est toujours convergent et précise cette convergence. Si A est symétrique, définie positive, $l_1, \ldots, l_n$, ses valeurs propres

$$\sqrt{1 - \frac{\lambda_n}{n\lambda_1}} = \sqrt{1 - \frac{1}{n}\left(\frac{l_n}{l_1}\right)^2} = \sqrt{1 - \frac{1}{n^3}\frac{1}{c^2}}$$

si $c = (1/n) M(A)$, $M(A^{-1})$ est le « conditionnement » du système.

4. Cette méthode a été effectivement utilisée sur la machine électronique de l'Université de Grenoble. Ont été étudiés des systèmes de 4, 6, 8, 12 équations. La convergence est très peu rapide dans le cas d'un système ayant comme premier membre la matrice H_6 d'Hilbert,

$$a_{ij} = \frac{1}{i+j-1} \qquad (i=1, 6; \ldots, j=1, \ldots, 6).$$

Par contre, sur un système d'ordre 8, où la méthode de Gauss-Seïdel classique ne donne pas un résultat valable, et cité par Freeman [1] à partir du vecteur initial nul, la méthode conduit au bout de 50 tours d'itération à 3 chiffres significatifs exacts. Dans le cas d'un système d'ordre 12, cinq chiffres ont été obtenus après 250 tours. On se propose de poursuivre l'expérimentation sur des systèmes d'ordres plus élevés

(*) Séance du 23 avril 1953.
(1) Freemann, *Phil. Mag.*, 34, 1943, p. 409-416.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur la probabilité pour qu'une série entière à coefficients aléatoires puisse être prolongée.* Note de M. **Salah Ahmad**, transmise par M. Maurice Fréchet.

On considère une série entière à coefficients aléatoires de module égal à un et l'on étudie la probabilité pour que cette série puisse être prolongée au-delà de son cercle de convergence.

Certains raisonnements ont permis à E. Borel [1] et Pringsheim [2] d'affirmer que le cercle de convergence d'une série entière est « en général » une coupure. Ce qui veut dire, *grosso modo*, que parmi les séries entières admettant le même cercle de convergence C, l'ensemble e de celles qui sont prolongeables au-delà de C est moins vaste que l'ensemble E de celles qui ne le sont pas.

E et e ayant la même puissance [3], cet énoncé n'est pas significatif de ce point de vue.

Pólya [3], pour justifier cet énoncé de Borel, a défini une topologie convenable sur l'ensemble $E \cup e$ et a démontré les deux propositions suivantes :

L'ensemble E *est partout dense et n'a que des éléments intérieurs.*

L'ensemble e n'a que des éléments isolés.

Mais M. Fréchet [4], en définissant sur cet ensemble une autre topologie, a montré, « qu'on obtiendrait ainsi deux propositions qui seront celles de Pólya où l'on aurait permuté E et e ».

Ce qui montre comme l'a dit M. Fréchet que : « la nébulosité qu'il s'agissait de dissiper n'a été que déplacée ».

Steinhaus ([5]), en choisissant l'interprétation stochastique a démontré la proposition suivante :

Soit (ψ_n) une suite de variables aléatoires indépendantes, uniformément distribuées entre o et 2π alors la série $\sum_{n=0}^{\infty} e^{i\psi_n} z^n$ admet le cercle unitaire comme coupure presque certainement.

Nous avons pu démontrer le théorème plus général suivant :

THÉORÈME. — *Soit $\psi \equiv \{\psi_n\}$ une suite de variables aléatoires indépendantes (non pas nécessairement la même loi) telles que : $|E e^{i\psi_n}| \leq \alpha < 1$, $n = 0, 1, 2, \ldots$ alors la série $\sum e^{i\psi_n} z^n$ admet le cercle unitaire comme coupure presque certainement.*

Pour démontrer ce théorème, nous avons démontré les deux lemmes suivants :

LEMME I. — *Soit $\psi \equiv \{\psi_n\}$, une suite de variables aléatoires qui vérifient les conditions du théorème, alors $\sum_{n=0}^{\infty} c_n^2 < \infty$ est une condition nécessaire pour que la série $\sum_{n=0}^{\infty} c_n e^{i\psi_n}$ converge presque certainement.*

Il suffit pour démontrer cela, de remarquer que les deux séries

$$\sum_{n=0}^{\infty} c_n^2[\sigma(\cos\psi_n)]^2 \quad \text{et} \quad \sum_{n=0}^{\infty} c_n^2[\sigma(\sin\psi_n)]^2$$

doivent converger. (σX désigne la variance de la variable aléatoire X).

LEMME II. — *Si $c_n \to 0$, $\limsup_n \sqrt[n]{c_n} = 1$ et $\sum_{n=0}^{\infty} c_n^2 = \infty$ la série $\sum_{n=0}^{\infty} c_n e^{i\psi_n} z^n$ admet le cercle unitaire comme coupure presque certainement.*

Pour $z = e^{i\theta}$, θ étant quelconque mais fixe, on a :

$$\sum_{n=0}^{\infty} c_n e^{i\psi_n} z^n = \sum_{n=0}^{\infty} c_n e^{i\varphi_n}, \qquad \varphi_n = \psi_n + n\theta.$$

En remarquant que les φ_n vérifient les conditions du lemme I, on trouve que $\sum c_n e^{i\varphi_n}$ diverge presque certainement, donc le point $e^{i\theta}$ est un point singulier avec la probabilité 1 (car $c_n \to 0$).

Soit $\{e^{i\theta_n}\}$ une suite de points dense sur le cercle de convergence, on trouve que la probabilité pour que tous ces points soient singuliers pour $\sum_{n=0}^{\infty} c_n e^{i\varphi_n} z^n$ est 1.

Pour démontrer le théorème, on choisit les c_n tels qu'ils vérifient les conditions du lemme II (par exemple $c_n = 1/\sqrt{n}$) et tels que $\sum c_n z^n$ ne possède qu'un

seul point singulier et l'on applique, par suite, le théorème de Hadamard sur les séries : $\sum_{n=0}^{\infty} e^{i\psi_n} z^n$, $\sum_{n=0}^{\infty} c_n z^n$ et $\sum c_n e^{i\psi_n} z^n$.

(1) E. Borel, *Comptes rendus*, 123, 1896, p. 1051.
(2) A. Pringsheim, *Math. Ann.*, 44, 1894, p. 57.
(3) G. Pólya, *Acta math.*, 41, 1917, p. 99.
(4) M. Fréchet, *Comptes rendus*, 165, 1917, p. 669.
(5) H. Steinhaus, *Math. Z.*, 31, 1929, p. 408-416.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Équations statistiques des gaz turbulents : masse, quantité de mouvement.* Note (*) de M. **Alexandre Favre**, présentée par M. Maurice Roy.

Les vitesses, masse spécifique, pression, énergie interne, forces de volume, viscosité, conductibilité, peuvent être macroscopiquement variables, et turbulentes. Les quantités de mouvement spécifiques macroscopiques sont les moyennes des quantités de mouvement spécifiques. Les équations statistiques ont des formes simples, physiquement interprétables. Les termes de pression et de viscosité sont explicités.

Mouvement macroscopique, mouvement d'agitation turbulente. — Soit un gaz considéré comme un milieu continu, dont la vitesse $\underline{v}$ de composantes v_α, la masse spécifique ρ, la pression p, l'énergie interne e et les forces de volume X_α par unité de masse, la viscosité μ, la conductibilité k, peuvent être macroscopiquement variables, et turbulentes (aléatoires).

Le mouvement est décomposé en une partie macroscopique (M) et une partie correspondant à l'agitation turbulente :

(1) $$\begin{cases} \underline{v} = \underline{V} + \underline{v}', & \rho = \bar\rho + \rho', \quad p = \bar p + p', \\ e = E + e', & \mu = \bar\mu + \mu', \quad k = \bar k + k'. \end{cases}$$

Les symboles $\overline{}$ représentent des moyennes stochastiques, qui peuvent être variables dans l'espace et dans le temps, et par suite définir des mouvements M stationnaires ou instationnaires.

La décomposition choisie sera telle que (1), (2) :

(2) $$\overline{\rho \underline{v}} = \bar\rho \underline{V}, \qquad \overline{\rho e} = \bar\rho E,$$

donc

(3) $$\overline{\rho \underline{v}'} = 0, \quad \bar{\underline{v}} = \underline{V} + \bar{\underline{v}}', \quad \overline{\rho e'} = 0, \quad \bar e = E + \bar e', \quad \bar\rho' = \bar p' = \bar k' = \bar\mu' = 0$$

et

$$\frac{\overline{\partial(\ )}}{\partial y} = \frac{\partial\overline{(\ )}}{\partial y}.$$

Si le coefficient de corrélation est nul entre ρ et $\underline{\rho}$, entre ρ et e, respectivement

$$\overline{\rho\underline{\varphi}}=\overline{\rho}\,\overline{\underline{\varphi}}=\overline{\rho}\underline{\mathrm{V}},\qquad \text{donc}\quad \underline{\mathrm{V}}=\overline{\varphi},$$
$$\overline{\rho e}=\overline{\rho}\,\overline{e}=\overline{\rho}\mathrm{E},\qquad \text{donc}\quad \mathrm{E}=\overline{e},$$

il en est ainsi lorsque $\rho'=0$, et lorsque $\rho=$ Cte, mais non dans le cas général.

Équation de bilan. — Le bilan statistique de l'élément $\rho\xi$ attaché à la particule, par unité de volume, est d'après Wehrlé [1], [3]

$$(5)\qquad \frac{\mathrm{D}}{\mathrm{D}t}\overline{\rho\xi}+\overline{\rho\xi}\frac{\partial \mathrm{V}_\beta}{\partial x_\beta}+\frac{\partial}{\partial x_\beta}\overline{\rho\xi v'_\beta}=\overline{\varpi(\rho\xi)},\qquad \text{avec}\quad \frac{\mathrm{D}}{\mathrm{D}t}(\ )=\frac{\partial}{\partial t}(\ )+\mathrm{V}_\beta\frac{\partial}{\partial x_\beta}(\ );$$

$\varpi(\rho\xi)$ débit de $\rho\xi$ dû aux créations ou destructions locales.

Le bilan instantané de $\rho\xi$ est

$$(6)\qquad \frac{d}{dt}\rho\xi+\rho\xi\frac{\partial v_\beta}{\partial x_\beta}=\varpi(\rho\xi)=\frac{\mathrm{D}}{\mathrm{D}t}\rho\xi+\rho\xi\frac{\partial \mathrm{V}_\beta}{\partial x_\beta}+\frac{\partial}{\partial x_\beta}\rho\xi v'_\beta,$$

retranchant (5) de (6) nous obtenons l'équations des fluctuations :

$$(7)\qquad \frac{\mathrm{D}}{\mathrm{D}t}(\rho\xi-\overline{\rho\xi})+(\rho\xi-\overline{\rho\xi})\frac{\partial \mathrm{V}_\beta}{\partial x_\beta}+\frac{\partial}{\partial x_\beta}(\rho\xi v'_\beta-\overline{\rho\xi v'_\beta})=\varpi(\rho\xi)-\overline{\varpi(\rho\xi)}.$$

Équation de la masse. — Pour exprimer le bilan de la masse on pose $\rho\xi=\rho$ dans (5), (6), (7) d'où [1], [3]

$$(8)\qquad \frac{\mathrm{D}\overline{\rho}}{\mathrm{D}t}+\overline{\rho}\frac{\partial \mathrm{V}_\beta}{\partial x_\beta}=\overline{\varpi(\rho)}$$

et pour les fluctuations de masse :

$$(9)\qquad \frac{\mathrm{D}\rho'}{\mathrm{D}t}+\rho'\frac{\partial \mathrm{V}_\beta}{\partial x_\beta}+\frac{\partial}{\partial x_\beta}\rho v'_\beta=\varpi(\rho)-\overline{\varpi(\rho)}.$$

Nous considérons par la suite que

$$(10)\qquad \varpi(\rho)=0.$$

Équations du mouvement. — Pour exprimer le bilan de la quantité de mouvement spécifique on pose $\rho\xi=\rho v_\alpha$ dans (5), (6), (7). Avec (8), (9) et (10) $p_{\alpha\beta}$ étant les forces de surface, on obtient [1], [3]

$$(11)\qquad \overline{\rho}\frac{\mathrm{DV}_\alpha}{\mathrm{D}t}=\overline{\rho\mathrm{X}_\alpha}+\frac{\partial}{\partial x_\beta}[\overline{p}_{\alpha\beta}-\overline{\rho v'_\alpha v'_\beta}]$$

et des équations aux fluctuations de vitesse

$$(12)\qquad \rho\frac{\mathrm{D}v'_\alpha}{\mathrm{D}t}+\rho'\frac{\mathrm{DV}_\alpha}{\mathrm{D}t}+\rho v'_\beta\frac{\partial v'_\alpha}{\partial x_\beta}=\rho\mathrm{X}_\alpha-\overline{\rho\mathrm{X}_\alpha}+\frac{\partial}{\partial x_\beta}[p_{\alpha\beta}-\overline{p}_{\alpha\beta}+\overline{\rho v'_\alpha v'_\beta}].$$

Explicitons en utilisant les relations entre $p_{\alpha\beta}$ et les vitesses de déformations

$$n_{\alpha\beta}=\frac{\partial v_\alpha}{\partial x_\beta}+\frac{\partial v_\beta}{\partial x_\alpha},\qquad \text{avec}\quad 3\lambda+2\mu=0,$$

valables pour les gaz simples, hors des ondes de choc, où les vitesses de déformations sont élevées ([4])

$$(13) \qquad p_{\alpha\beta} = -\left[p + \frac{2}{3}\mu\frac{\partial v_\gamma}{\partial x_\gamma}\right]\delta_{\alpha\beta} + \mu n_{\alpha\beta}.$$

Donc

$$(14) \qquad \overline{p}_{\alpha\beta} = -\left[\overline{p} + \frac{2}{3}\overline{\mu\frac{\partial v_\gamma}{\partial x_\gamma}}\right]\delta_{\alpha\beta} + \overline{\mu n_{\alpha\beta}}.$$

Le mouvement d'un gaz turbulent obéit donc aux équations statistiques (11) explicitées

$$(15) \qquad \left\{\begin{aligned} &\overline{\rho}\frac{\mathrm{DV}_\alpha}{\mathrm{D}t} = \overline{\rho \mathrm{X}_\alpha} - \frac{\partial \overline{p}}{\partial x_\alpha} + \overline{\mu\Delta_2(v_\alpha)} + \overline{\frac{\mu}{3}\frac{\partial^2 v_\beta}{\partial x_\alpha\,\partial x_\beta}} + \overline{n_{\alpha\beta}\frac{\partial\mu}{\partial x_\beta}},\\ &\qquad -\frac{2}{3}\overline{\frac{\partial\mu}{\partial x_\alpha}\frac{\partial v_\beta}{\partial x_\beta}} - \frac{\partial}{\partial x_\beta}\overline{\rho v'_\alpha v'_\beta}\end{aligned}\right.$$

et d'après (12) aux équations des fluctuations de vitesse

$$\begin{aligned}&\rho\frac{\mathrm{D}v'_\alpha}{\mathrm{D}t} + \rho'\frac{\mathrm{DV}_\alpha}{\mathrm{D}t} + \rho v'_\beta\frac{\partial v_\alpha}{\partial x_\beta}\\ &= \rho\mathrm{X}_\alpha - \overline{\rho\mathrm{X}_\alpha} - \frac{\partial p'}{\partial x_\alpha} + \mu\Delta_2(v_\alpha) - \overline{\mu\Delta_2(v_\alpha)} + \frac{\mu}{3}\frac{\partial^2 v_\beta}{\partial x_\alpha\,\partial x_\beta} - \overline{\frac{\mu}{3}\frac{\partial^2 v_\beta}{\partial x_\alpha\,\partial x_\beta}}\\ &\quad + n_{\alpha\beta}\frac{\partial\mu}{\partial x_\beta} - \overline{n_{\alpha\beta}\frac{\partial\mu}{\partial x_\beta}} - \frac{2}{3}\frac{\partial\mu}{\partial x_\alpha}\frac{dv_\beta}{dx_\beta} + \frac{2}{3}\overline{\frac{\partial\mu}{\partial x_\alpha}\frac{\partial v_\beta}{\partial x_\beta}} + \frac{\partial}{\partial x_\beta}\overline{\rho v'_\alpha v'_\beta}.\end{aligned}$$

Dans le cas où $\rho = \mathrm{Cte}$, $\mu = \mathrm{Cte}$, les équations (15) ont la même forme que celles de Reynolds, mais en moyennes stochastiques.

Des équations analogues établies pour la couche limite turbulente dans les fluides compressibles ([4]), ([5]) utilisent la définition $\underline{\mathrm{V}} = \overline{v}$.

La définition $\overline{\rho}\underline{\mathrm{V}} = \overline{\rho v}$ conserve aux équations (8), (15) les formes plus simples des équations instantanées, en utilisant le mouvement M, les moyennes, et en ajoutant la divergence des tensions turbulentes.

Les termes de (8) représentent les vitesses moyennes de variations de ρ : dans le mouvement M, dans les changements de volume M, et dans les destructions ou créations de masse ([1]). Ceux de (15) représentent les vitesses moyennes de variations de ρv_α dans le mouvement et les changements de volume M, les forces moyennes de volume, les termes de pression, de viscosité (quatre termes), de frottements turbulents par diffusion turbulente des quantités de mouvement.

(*) Séance du 28 avril 1958.

([1]) G. DEDEBANT et PH. WEHRLÉ, *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 1796.

([2]) D. MASSIGNON, *Mécanique statistique des Fluides*, Dunod, Paris, 1957.

([3]) J. BASS, *Rap. Techn. G. R. A.*, n° 28, Paris, 1946.

(4) L. Howarth, *Modern Developments in Fluid Dynamics*, I et II, Clarendon Press, Oxford, 1953.

(5) E. R. Van Driest, *J. Aer. Sc.* 19, mars 1951, p. 145.

(*Laboratoire de Mécanique de l'Atmosphère, Faculté des Sciences, Marseille.*)

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Modifications de structure accompagnant les phénomènes transitoires au cours de la déformation de l'acier à chaud.* Note (*) de MM. **Claude Rossard** et **Paul Blain**, présentée par M. Pierre Chevenard.

Une technique d'examen micrographique, après une trempe immédiatement consécutive à un arrêt de la déformation à chaud, nous a prouvé que toute période transitoire au cours de la déformation à chaud est liée à une modification de structure. Pour un acier donné, il s'établit, à la suite de l'état transitoire, une grosseur de grain de régime bien déterminée, dépendant de la température et de la vitesse.

Nous avons déjà montré (1), par des essais de torsion à chaud sur plusieurs types d'acier, que, pour une vitesse de déformation et une température fixées, on n'atteint un état de régime, pour lequel la contrainte ne dépend plus de la déformation, qu'après un état transitoire caractéristique de la nuance d'acier. Ces essais ont été effectués entre 900 et 1200° C à des vitesses de déformation maximum variant entre 0,03 et 300 s^{-1} %.

L'aspect de surface des éprouvettes après déformation, variable avec la température et la vitesse de déformation, nous avait laissé prévoir des modifications de structure conduisant à des grosseurs de grain dépendant des conditions de l'essai. Par ailleurs, la nouvelle courbe effort-déformation obtenue après un arrêt dans le palier de contrainte et une reprise de l'essai à la même vitesse de déformation dépend beaucoup de la durée de cet arrêt. Si cette durée est inférieure à une seconde environ, l'effort remonte instantanément à sa valeur au moment de l'arrêt. Lorsque le temps d'arrêt augmente, la forme de la nouvelle courbe tend vers celle de la courbe originale. Après une dizaine de secondes, on retrouve même, à la reprise, les phénomènes transitoires observés dans la première partie de la déformation initiale. Il est donc nécessaire de refroidir très rapidement l'éprouvette si l'on veut saisir l'aspect de la structure existant au moment même où l'on arrête la déformation. Notre machine de torsion à chaud nous permet d'arrêter la déformation en sortant l'éprouvette du four et de son tube à circulation d'argon, puis de faire une trempe à l'eau. L'ensemble de ces opérations se déroule en un temps de l'ordre de la seconde.

La planche I est relative à l'acier à 25 % Cr, ferritique à toute température. Elle représente, pour la température de 1100° C, à côté de la micrographie obtenue en chauffant l'éprouvette dans les conditions habituelles

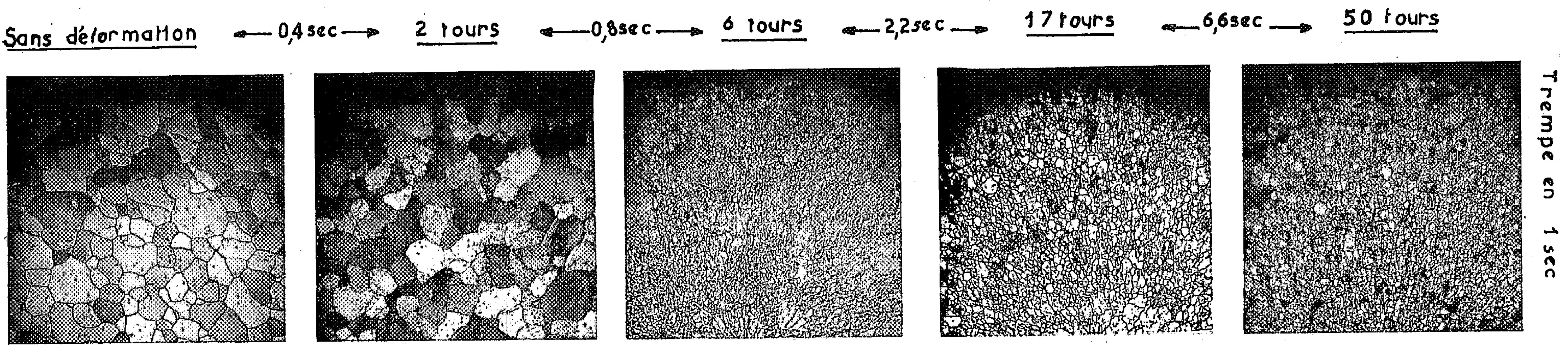
et en la trempant sans la déformer, les aspects obtenus pour les vitesses de 0,2 et 310 t/mn et les déformations correspondant, d'une part au premier maximum de la courbe couple-torsion, d'autre part au palier du couple. Les micrographies sont prises dans une section perpendiculaire à l'axe de l'éprouvette. On observe que jusqu'au premier maximum du couple il n'y a pas de variation très sensible de la grosseur de grain. On note cependant une polygonisation de ces grains, principalement à la périphérie de l'éprouvette où déformation et vitesse sont les plus grandes.

Au palier, on se trouve en présence de grosseurs de grains différentes. Il peut y avoir grossissement ou diminution de la grosseur du grain suivant la vitesse. Le grain est d'autant plus fin que la vitesse est plus élevée. On observe encore la présence de sous-joints.

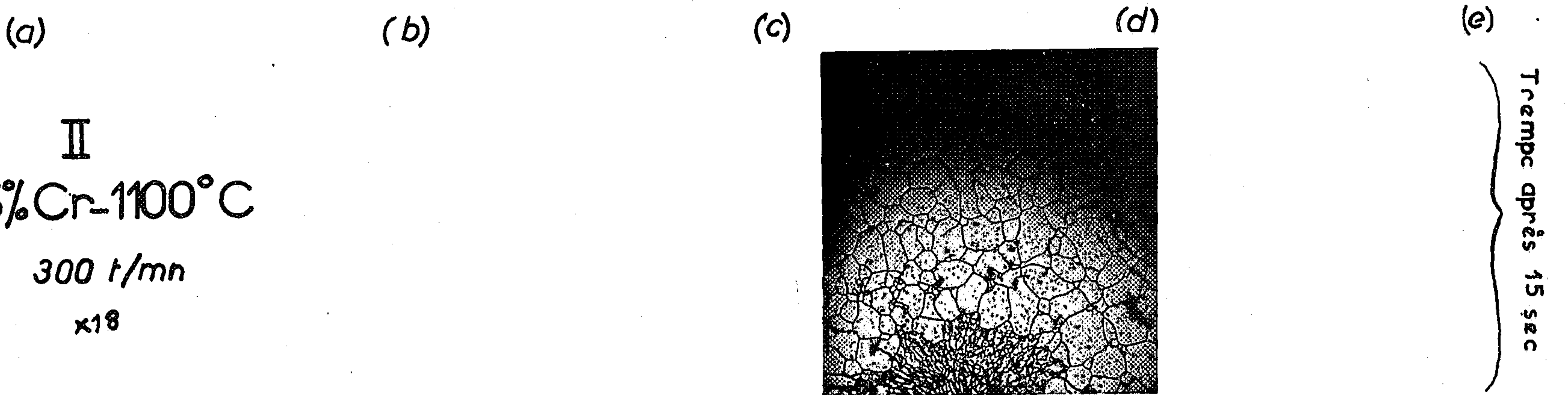
Nous avons pu observer des phénomènes semblables avec un acier à 4 % Si ferritique à toute température, un acier inoxydable 18-8 et un acier à 0,05 % C. Dans ce dernier cas, l'utilisation d'un réactif particulier (²) a permis de mettre en évidence les grains d'austénite à partir de la structure de trempe.

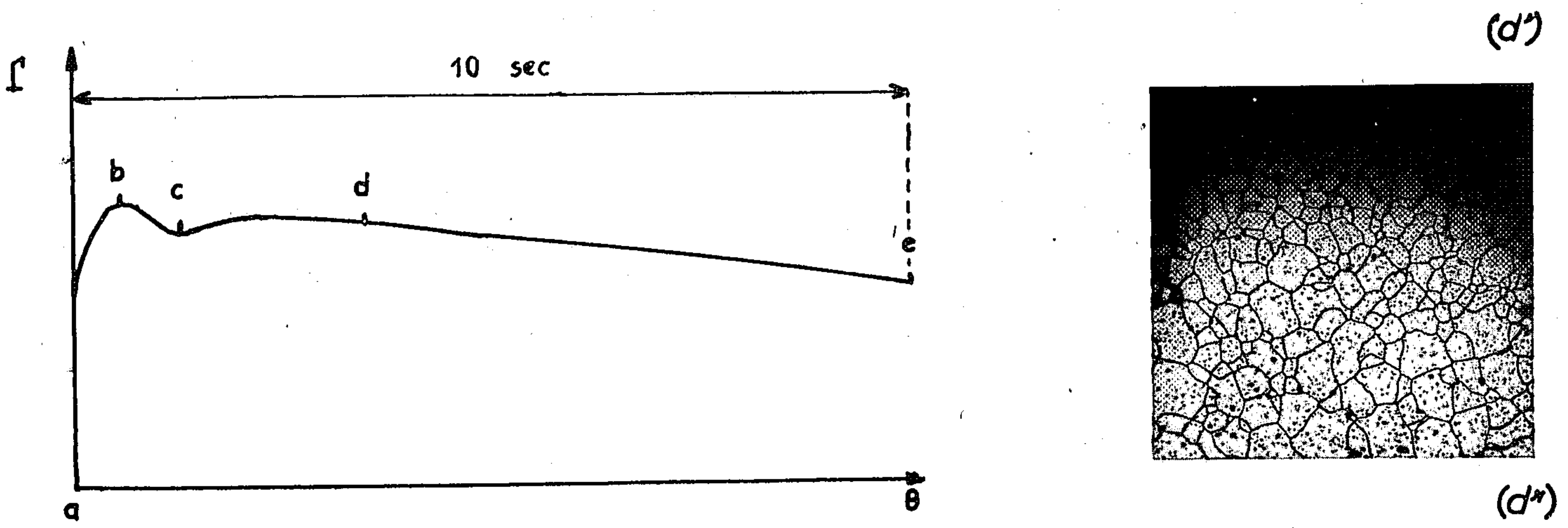
La planche II montre, pour l'acier à 25 % Cr, l'évolution de la structure, au cours d'un essai à 300 t/mn et 1100° C. Les micrographies se rapportent, comme indiqué, aux différents points de la courbe couple-déformation, la première rangée horizontale étant obtenue après une trempe succédant immédiatement à l'arrêt de l'essai. Ainsi, avec le palier de couple, on atteint bien une grosseur de grain de régime déterminée. On remarque qu'entre le premier maximum et le premier minimum du couple (micrographies *b* et *c*) il ne s'est écoulé qu'un temps de 0,8 s bien que la grosseur de grain se soit considérablement modifiée. Parallèlement à la micrographie *d*, nous montrons l'aspect obtenu lorsque l'éprouvette n'est trempée qu'au bout de 15 s et 15 mn après l'arrêt de la déformation. On peut observer que le grain évolue rapidement surtout à la périphérie de l'éprouvette, c'est-à-dire d'autant plus vite que les déformations et les vitesses ont été plus élevées. Au bout d'un certain temps, les sous-joints disparaissent complètement.

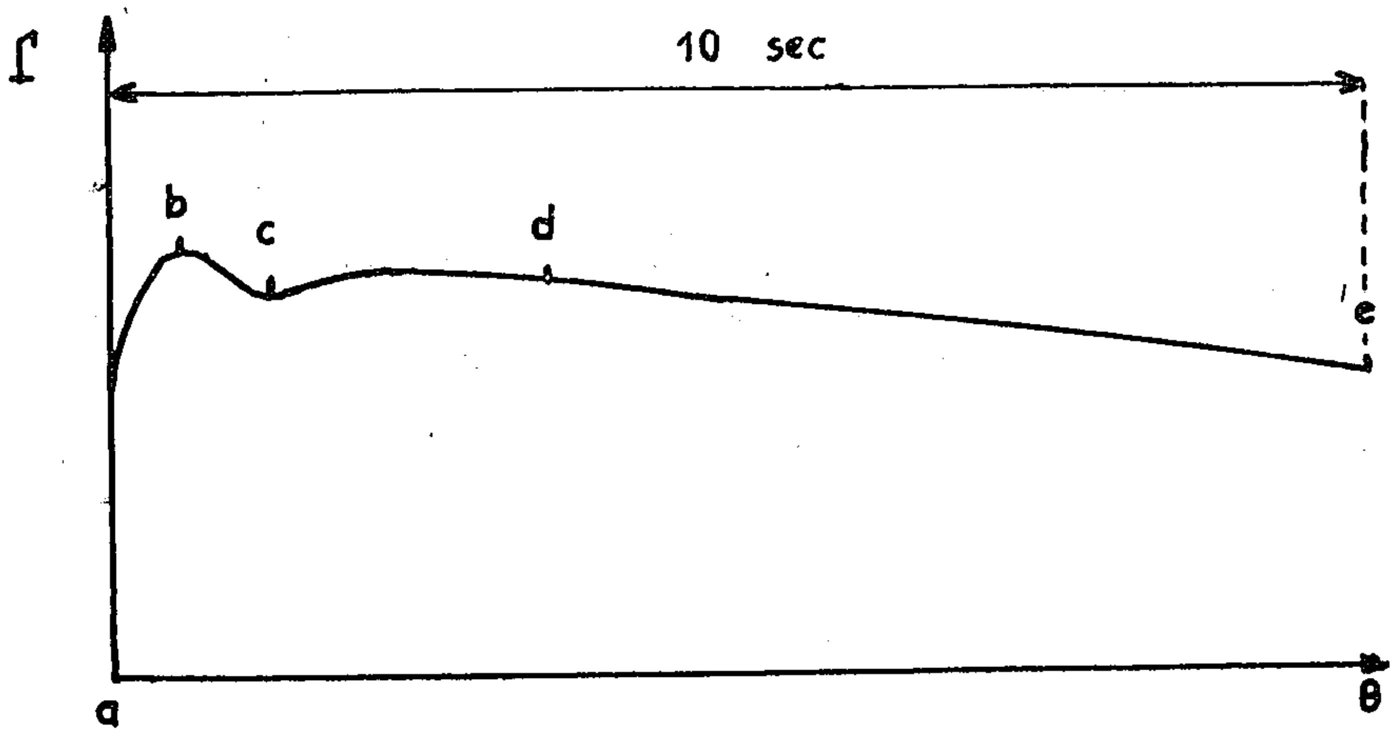
Ainsi les phénomènes transitoires signalés, que nous avons d'ailleurs retrouvés par des essais de traction à vitesse de déformation rationnelle constante, sont liés à des phénomènes d'évolution de structure. Nous avons pu également observer les modifications de structure correspondant aux périodes transitoires provoquées par des changements de vitesse. Un nouveau palier d'effort n'est atteint que lorsque la structure est devenue celle correspondant à l'état de régime pour la nouvelle vitesse. La déformation nécessaire pour atteindre le nouvel état est d'ailleurs plus faible lorsque doit se produire un grossissement du grain que lorsque la taille des grains doit diminuer. Ce qui peut s'expliquer par le fait que dans le



II
25% Cr-1100°C
300 t/mn
x18







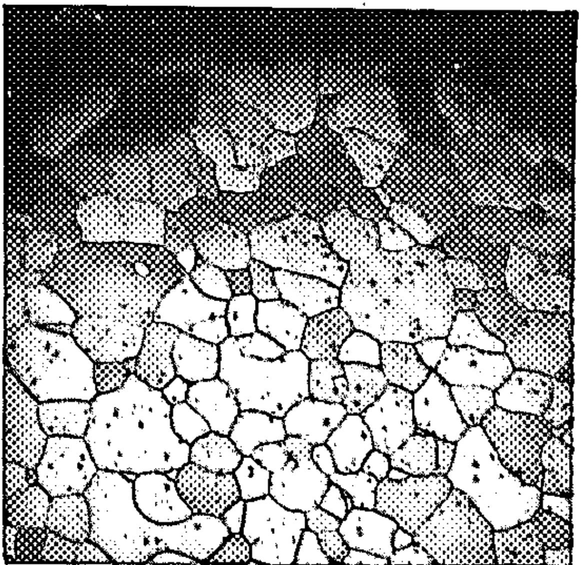
I

25 % Cr-1100° C

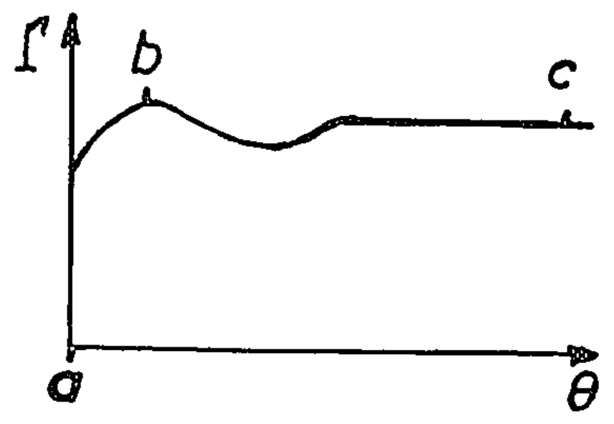
× 18

0,2 t/mn

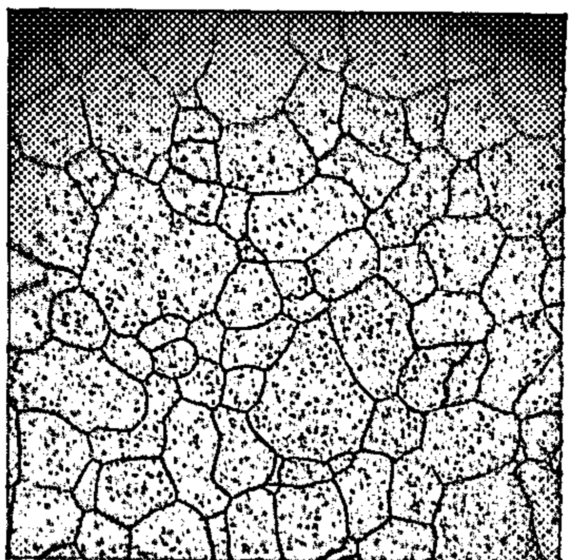
310 t/mn

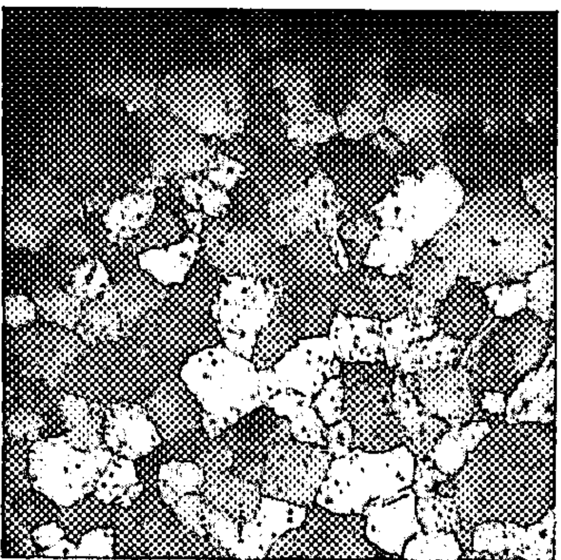


Sans déformation (a)

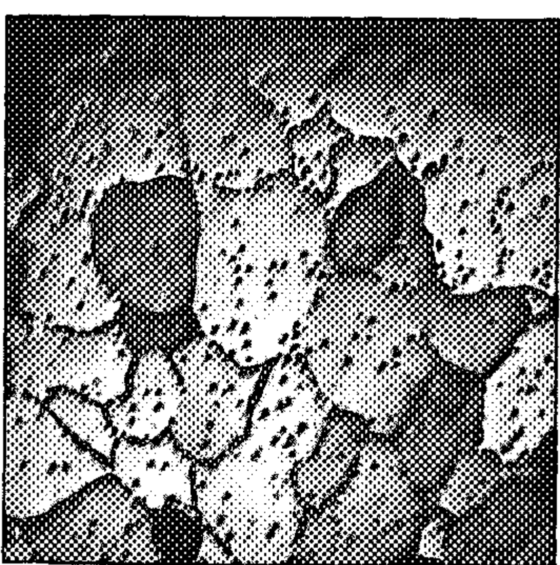


Maximum (b)





Palier (c)



premier cas il y a une libération d'énergie accumulée qui contribue à l'évolution vers un état plus stable.

(*) Séance du 28 avril 1958.

(1) C. Rossard et P. Blain, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2178.

(2) Mme S. Béchet et L. Beaujard, *Revue de Métallurgie*, 52, n° 10, octobre 1955, p. 830-836.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur une nouvelle forme de généralisation non linéaire de la théorie des corpuscules à spin.* Note de M. **Gérard Petiau**, présentée par M. Louis de Broglie.

Introduction de nouveaux types d'équations d'ondes non linéaires représentées par des systèmes d'équations aux dérivées partielles du premier ordre admettant des solutions ondes planes multiplement périodiques, fonctions elliptiques de Jacobi ou fonctions abéliennes.

Diverses tentatives ont été faites jusqu'ici pour obtenir des équations d'ondes non linéaires susceptibles de représenter les corpuscules à spin. Ces généralisations prennent généralement pour base le formalisme matriciel des équations de Dirac. Je me propose ici d'indiquer de nouvelles formes d'équations d'ondes non linéaires basées sur l'extension du formalisme général des corpuscules à spin et utilisant les spineurs de van der Waerden.

Dans le formalisme de van der Waerden les équations de Dirac s'écrivent au moyen de deux spineurs ξ^l, $\eta^m (l, m = 1, 2)$ sous la forme

(1) $$\partial^l{}_{\dot m}\xi^{\dot m} = \varkappa_1 \eta^l, \qquad \partial^{\dot l}{}_m \eta^m = \varkappa_2 \xi^{\dot l}.$$

Ces équations admettent des solutions ondes planes représentées par es spineurs $\xi^{\dot l}(u)$, $\eta^m(u)$ avec

$$\xi^{\dot l}(u) = a^{\dot l} f_1(u), \qquad \eta^m(u) = b^m f_2(u).$$

$$u = K_\mu x^\mu = \left(\frac{1}{2}\right) K_{\dot l m} x^{\dot l m}, \left[K_\mu = \left(\frac{1}{2}\right) g_\mu{}^{\dot l m} K_{\dot l m}\ x^\mu = \left(\frac{1}{2}\right) g^{\mu, \dot l m} x_{\dot l m},\right.$$
$$\left. K_\mu K^\mu = \mu_0^2,\ K^l{}_{\dot m} K^{\dot m}{}_p = -\mu_0^2 \delta^l{}_p \right].$$

Les fonctions $f_1(u)$, $f_2(u)$ satisfont à

(2) $$f_1' = f_2, \qquad f_2' = -f_1, \qquad \text{d'où } f_1 = \sin u, \qquad f_2 = \cos u.$$

Les constantes $a^{\dot l}$, b^m sont déterminées avec la condition $\varkappa_1 \varkappa_2 = \mu_0^2$ par les équations.

(3) $$K^l{}_{\dot m} a^{\dot m} = \varkappa_1 b^l, \qquad K^{\dot l}{}_m b^m = -\varkappa_2 a^{\dot l}.$$

Dans le but de généraliser la notion de corpuscule telle qu'elle résulte des équations (1) suivant des idées que nous avons déjà introduites précédemment (1),

il nous a semblé nécessaire de faire appel à des fonctions plus générales que les fonctions $\sin u$ et $\cos u$ dans la représentation des ondes planes. Ces ondes planes doivent être partout finies et non plus simplement mais multiplement périodiques. Dans le cas le plus simple, nous introduirons les fonctions elliptiques de Jacobi et dans le cas général nous devrons considérer des fonctions abéliennes. Dans le premier cas nous remplaçons le système (2) par le système des trois équations différentielles

$$(4) \qquad f'_1 = f_2 f_3, \qquad f'_2 = -f_3 f_1, \qquad f'_3 = -k^2 f_1 f_2$$

dont les solutions sont les fonctions elliptiques de Jacobi

$$f_1 = \mathrm{sn}(u, k), \qquad f_2 = \mathrm{cn}(u, k), \qquad f_3 = \mathrm{dn}(u, k).$$

Si $k \to 0$, $f_3 \to 1$ et le système (4) tend vers (2). Ceci nous conduit à représenter le corpuscule considéré par un système de trois spineurs de van der Waerden. Dans la représentation la plus simple nous introduirons trois spineurs du second rang $\xi^{l}{}_{\dot m}$, $\eta^{l}{}_{\dot m}$, $\zeta^{l}{}_{\dot m}$ liés par le système généralisant (1)

$$(5) \qquad \begin{aligned} &\partial^{l}{}_{\dot m} \xi^{\dot m}{}_{p} = \varkappa_1 \eta^{l}{}_{\dot q} \zeta^{\dot q}{}_{p}, \qquad \partial^{l}{}_{\dot m} \eta^{\dot m}{}_{p} = \varkappa_2 \zeta^{l}{}_{\dot q} \xi^{\dot q}{}_{p}, \\ &\partial^{l}{}_{\dot m} \zeta^{\dot m}{}_{p} = \varkappa_3 \xi^{l}{}_{\dot q} \eta^{\dot q}{}_{p} \end{aligned}$$

et les équations conjuguées. $\varkappa_1$, $\varkappa_2$, $\varkappa_3$ sont trois constantes de structure.

Le système (5) admet des solutions ondes planes du type cherché. Posant

$$(6) \qquad \begin{aligned} &\xi^{l}{}_{\dot m} = a^{l}{}_{\dot m} f_1(u), \qquad \eta^{l}{}_{\dot m} = b^{l}{}_{\dot m} f_2(u), \qquad \zeta^{l}{}_{\dot m} = c^{l}{}_{\dot m} f_3(u), \\ &\varkappa_1 = \mu_1, \qquad \varkappa_2 = -\mu_2, \qquad \varkappa_3 = -k^2 \mu_3, \end{aligned}$$

f_1, f_2, f_3 étant solutions de (4), les constantes $a^{l}{}_{\dot m}$, $b^{l}{}_{\dot m}$, $c^{l}{}_{\dot m}$ seront déterminées par les relations

$$(7) \qquad \mathrm{K}^{l}{}_{\dot m} a^{\dot m}{}_{p} = \mu_1 b^{l}{}_{\dot q} c^{\dot q}{}_{p}, \qquad \mathrm{K}^{l}{}_{\dot m} b^{\dot m}{}_{p} = \mu_2 c^{l}{}_{\dot q} a^{\dot q}{}_{p}, \qquad \mathrm{K}^{l}{}_{\dot m} c^{\dot m}{}_{p} = \mu_3 a^{l}{}_{\dot p} b^{\dot p}{}_{p}.$$

On aperçoit immédiatement la solution particulière

$$(8) \qquad a^{\dot m}{}_{p} = (\mu_2 \mu_3)^{-\frac{1}{2}} \mathrm{K}^{\dot m}{}_{p}, \qquad b^{\dot m}{}_{p} = (\mu_1 \mu_3)^{-\frac{1}{2}} \mathrm{K}^{\dot m}{}_{p}, \qquad c^{\dot m}{}_{p} = (\mu_1 \mu_2)^{-\frac{1}{2}} \mathrm{K}^{\dot m}{}_{p}.$$

On en déduit les solutions ondes planes

$$(9) \qquad \xi^{l}{}_{\dot m} = \frac{\mathrm{K}^{l}{}_{\dot m}}{\sqrt{\mu_2 \mu_3}} \mathrm{sn}(u, k), \qquad \eta^{l}{}_{\dot m} = \frac{\mathrm{K}^{l}{}_{\dot m}}{\sqrt{\mu_1 \mu_3}} \mathrm{cn}(u, k), \qquad \zeta^{l}{}_{\dot m} = \frac{\mathrm{K}^{l}{}_{\dot m}}{\sqrt{\mu_1 \mu_2}} \mathrm{dn}(u, k).$$

Les équations (5) ne sont qu'un cas particulier d'une classe d'équations d'ondes non linéaires qui peuvent être considérées comme généralisations des équations de la théorie générale des corpuscules à spin.

Les fonctions d'ondes seront représentées par un système de n spineurs liés par des équations aux dérivées partielles du premier ordre non linéaires et auxquels seront associées dans le cas des ondes planes des fonctions

de $u = \mathrm{K}_\mu x^\mu$ soient $f_i(u)$, $(i = 1, 2, \ldots, n)$ satisfaisant au système

$$f'_i = \alpha_i f_1 f_2 \ldots f_{i-1} f_{i+1}, \ldots f_n. \tag{10}$$

Les α_i sont n constantes pour lesquelles on peut adopter les valeurs $\alpha_1 = +1$, $\alpha_2 = \alpha_3 = . = \alpha_n = -1$. Les $f_i(u)$ sont définies par l'intégrale abélienne

$$u = \int_0^{f_1} \frac{dy}{\sqrt{(c_2 - y^2)(c_3 - y^2)\ldots(c_n - y^2)}}, \qquad f_j^2 = c_j - f_1^2$$

$(j = 2, \ldots, n)$. Les c_j sont des constantes de structure. Les fonctions f_i possèdent $n - 1$ périodes définies par les affixes c_j déterminant les caractères de u assimilable au temps propre du corpuscule.

On construit notamment deux types principaux d'équations d'ondes possédant ces caractères.

a. Pour n impair on définit la fonction d'ondes par n spineurs $\xi^{(i)l}{}_{\dot m}$ $(i = 1, 2, \ldots, n)$, liés par des équations telles que

$$\partial^l{}_{\dot m} \xi^{(i)\dot m}{}_p = \varkappa_i \xi^{(1)l}{}_{\dot q} \ldots \xi^{(i-1)\dot q}{}_r \xi^{(i+1)r}{}_{\dot s} \ldots \xi^{(n)\dot s}{}_p. \tag{11}$$

b. Pour n pair on définit la fonction d'ondes par $n - 1$ spineurs $\xi^{(i)l}{}_{\dot m}$ $(i = 1, 2, \ldots, n - 1)$ et un spineur η^{lm} (symétrique ou antisymétrique) liés par les équations

$$\left\{ \begin{aligned} &\partial^l{}_{\dot m}\, \xi^{(i)\dot m}{}_p = \varkappa_i \xi^{(1)l}{}_{\dot q} \ldots \xi^{(i-1)\dot q}{}_r \xi^{(i+1)r}{}_{\dot s} \ldots \eta^t{}_p, \\ &\partial^{\dot l}{}_m\, \eta^m{}_p = \varkappa_n \xi^{(1)\dot l}{}_q \ldots \xi^{(2)q}{}_{\dot r} \ldots \xi^{(n-1)\dot s}{}_p. \end{aligned} \right. \tag{12}$$

Les solutions ondes planes de ces équations s'obtiennent immédiatement par extension de (6), (7), (8) et (9).

(1) G. Petiau, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1890 et 2580; article à paraître au *Nuovo Cimento*.

(*Laboratoire de Théories Physiques, Institut Henri Poincaré, Paris.*)

THERMODYNAMIQUE. — *Équation statistique générale des effets osmotiques.* Note (*) de M. **Georges Petit**, présentée par M. Eugène Darmois.

Nous avons déjà défini un effet osmotique comme l'effet par lequel un système formé de deux milieux en présence, séparés par une membrane semi-perméable au sens le plus général du terme, recouvre un nouvel équilibre dynamique pour ce solvant après une perturbation en principe quelconque (1), (2).

Dans les effets osmotiques habituels entre les deux équilibres initiaux et finaux le système a subi une perturbation de dilution due à l'introduction,

dans un des milieux, d'une substance dissoute, définie par « l'opacité » de la membrane généralisée vis-à-vis d'elle ([1]), ([2]).

Pour rendre mathématiquement compte du rétablissement d'un tel équilibre perturbé, nous avons écrit que la variation relative de probabilité de passage $\overrightarrow{p}_j$ d'une particule j de solvant du solvant pur vers la solution, sous l'influence de la pression, de la température, etc., est égale à cette même variation relative de probabilité $\overleftarrow{p}_j$ pour ces mêmes particules, dans le sens inverse (solution → solvant pur) sous l'influence des mêmes facteurs et de la dilution traduite par leur fraction particulaire N.

Théoriquement si $\overleftarrow{p}_j$ et $\overrightarrow{p}_j$ sont les probabilités de passages des particules j, respectivement dans les sens ainsi définis, on aura

$$\frac{\partial \overleftarrow{p}_j}{\overleftarrow{p}_j} = \frac{\partial \overrightarrow{p}_j}{\overrightarrow{p}_j}, \tag{1}$$

$$\partial L_n \overleftarrow{p}_j = \partial L_n \overrightarrow{p}_j. \tag{2}$$

Très généralement, pour un mélange polyparticulaire formé des particules de nature quelconque de type :

Solvant pur : $\alpha \ldots i \ldots j \ldots \omega$, $\quad a \ldots b \ldots o$;
Corps dissous : $\alpha \ldots i \ldots j \ldots \omega$, $\quad p \ldots q \ldots z$;

où le « solvant vrai », avec Haase ([3]) est formé de l'ensemble $\alpha \ldots i \ldots j \ldots \omega$, de diverses origines et $a \ldots b \ldots o$; $p \ldots q \ldots z$ formant le seul « corps dissous vrai », et sur lequel on fait agir simultanément des facteurs x_n quelconques sur le solvant et x'_n sur la solution (avec $x \neq N$), nous avions obtenu :

$$\begin{aligned}\sum_{n=1}^{n} \sum_{j=\alpha}^{\omega} \frac{\partial L_n \overrightarrow{p}_j}{\partial x_n} dx_n + \sum_{n=1}^{n} \sum_{b=a}^{o} \frac{\partial L_n \overrightarrow{p}_b}{\partial x_n} dx_n \\ = \sum_{n=1}^{n} \sum_{j=\alpha}^{\omega} \frac{\partial L_n \overrightarrow{p}_j}{\partial x'_n} dx'_n + \sum_{n=1}^{n} \sum_{b=a}^{o} \frac{\partial L_n \overrightarrow{p}_b}{\partial x'_n} dx'_n + \sum_{j=\alpha}^{\omega} \frac{\partial L_n \overrightarrow{p}_j}{\partial N_j} dN_j + \sum_{b=a}^{o} \frac{\partial L_n \overrightarrow{p}_b}{\partial N_b} dN_b.\end{aligned} \tag{3}$$

Nous avions dit que la fonction p peut théoriquement varier suivant la nature des particules. Elle obéit donc suivant celle-ci aux statistiques de Bose-Einstein, Fermi-Dirac ou de Maxwell-Boltzmann.

Dans le cas le plus simple où s'applique la statistique classique

$$\overleftarrow{p}_j = e^{-\frac{\overleftarrow{\mu}_j^0}{kT}}, \tag{4}$$

$$\overrightarrow{p}_j = N_j \gamma_j e^{-\frac{\overleftarrow{\mu}_j^0}{kT}}, \tag{5}$$

où γ_j est l'activité de j dans la solution.

Les μ sont les potentiels chimiques de Gibbs, c'est-à-dire les énergies libres

monoparticulaires de j nécessaires pour franchir la barrière de potentiel, pour aboutir à un état de référence *a priori* quelconque et commun aux deux phases.

Généralisation de la fonction de « perturbation » ou de « stress » ([4]). — Nous aurons alors

$$\overleftarrow{p}_j = \overleftarrow{p}_j^0 = e^{-\frac{\overleftarrow{\mu}_j^0}{kT}}, \tag{6}$$

$$\overrightarrow{p}_j = \Phi(\tau)\overrightarrow{p}_j^0 = \Phi(\tau)\, e^{-\frac{\overrightarrow{\mu}_j^0}{kT}}, \tag{7}$$

où $\Phi(\tau)$ représente une fonction de perturbation qui dépend de la nature des particules du milieu solvant en étude et des facteurs utilisables pour agir sur elles.

Généralisation de la fonction de probabilité. — Pour un seul type de particule et pour une quantification énergétique, d'après le principe des probabilités totales :

$$\overleftarrow{p}_j = \sum_{\mu} e^{-\frac{\overleftarrow{\mu}_j^0}{kT}} = \overleftarrow{\varphi}_j, \tag{8}$$

φ_j étant la fonction de partition j pour la phase solvant pur.

On aura donc :

$$\overleftarrow{p}_j = \overleftarrow{p}_j^0 = \overleftarrow{\varphi}_j^0, \tag{9}$$

$$\overrightarrow{p}_j = \Phi(\tau)\overrightarrow{\varphi}_j^0 = \overrightarrow{\varphi}_j^r. \tag{10}$$

Pour un seul type j de particule et pour des facteurs de rétablissement d'équilibre x et x' *communs* aux deux phases ($x = x'$) on obtient encore de (3)

$$\sum_{x=x_0}^{x_n} \frac{\partial}{\partial x}\left(\mathrm{L}_n \frac{\overleftarrow{p}_j^0}{\overrightarrow{p}_j^0}\right) dx = d\mathrm{L}_n \Phi(\tau), \tag{11}$$

ce qui donne en termes des fonctions de partition :

$$\sum_{x=x_0}^{x_n} \frac{\partial}{\partial x}\left(\mathrm{L}_n \frac{\overleftarrow{\varphi}_j^0}{\overrightarrow{\varphi}_j^0}\right) dx = d\mathrm{L}_n \Phi(\tau). \tag{12}$$

A partir de cette relation il est possible d'obtenir les équations osmotiques habituelles connaissant les relations classiques entre les fonctions thermodynamiques fondamentales et les fonctions de partition. En cryométrie par exemple $[x = x' = \mathrm{T}, \Phi(\tau) = \mathrm{N}_j \gamma_j]$.

Nous savons que

$$\frac{d}{d\mathrm{T}} \mathrm{L}_n \varphi = \frac{\mathrm{H}}{\mathrm{RT}^2}, \tag{13}$$

H étant l'enthalpie, donc de (12) on déduit

$$\frac{d}{d\mathrm{T}}\left(\mathrm{L}_n \frac{\overleftarrow{\varphi}_j^0}{\overrightarrow{\varphi}_j^0}\right) d\mathrm{T} = d\mathrm{L}_n \Phi(\tau) = d\mathrm{L}_n \mathrm{N}_j \gamma_j, \tag{14}$$

d'où

$$\int \frac{\Delta H}{RT^2} dT = L_n N_j \gamma_j, \quad (15)$$

relation classique dont c'est une nouvelle démonstration.

Inversement à titre d'exercice mathématique, connaissant la relation osmotique fondamentale, il est possible d'en tirer la relation entre la fonction de partition et la fonction thermodynamique.

Ces relations générales peuvent être intéressantes pour transcrire des rétablissements d'équilibre chez les particules ultimes de nature quelconque.

(*) Séance du 28 avril 1958.

(1) G. Petit, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 485.

(2) G. Petit, *Biologie médicale*, 46, 1957.

(3) Haase, *Z. Naturforschung*, 8 *a*, 1953, p. 380-393.

(4) C'est à dessein que nous employons la dénomination de « stress » adoptée par Selyé pour représenter une perturbation physiologique. Dans le cadre d'une théorie généralisée des effets osmotiques considérés comme des rétablissements d'équilibre d'un homéostat perturbé, le stress en physiologie est la perturbation d'un équilibre.

(5) Haase, *Colloque du C. N. R. S. Les changements de phases*, Paris, juin 1952.

ÉQUATIONS D'ÉTATS. — *Énergie interne et enthalpie de l'azote jusqu'à* 900 atm *aux températures* 300, 400, 500, 600, 700, 800° C. Note (*) de MM. **Jean Saurel** et **Alfred Lecocq**, présentée par M. Eugène Darmois.

L'étude expérimentale de la relation d'état existant entre la pression P, le volume V et la température T d'une masse d'azote a été effectuée jusqu'à 1000° C et 1000 kg/cm² par une méthode de mesures à densité constante et chauffage interne (1). Les variations isothermes des valeurs expérimentales du produit PV ont été en particulier représentées par des développements en densités. Le deuxième coefficients B de chacun de ces développements correspond à la tabulation du N. B. S. (2). Les coefficients suivants ont été déterminés par une méthode qui ne limite pas *a priori* leur nombre. En fait, pour les températures supérieures à 300° C les développements peuvent être limités au quatrième terme

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3}. \quad (1)$$

On a montré empiriquement par ailleurs (1), que les coefficients C et D peuvent être exprimés simplement en fonction du coefficient B par les relations

$$C = (\alpha - \beta B)^2, \qquad D = \frac{\delta}{T} B. \quad (2)$$

Si l'on exprime les pressions en atmosphères internationales et les densités

en moles.cm^{-3}, les coefficients α, β, δ, indépendants de la température ont les valeurs

$$(3) \qquad \alpha = 38{,}668\ \text{cm}^3.\text{mole}^{-1}, \qquad \beta = 0{,}2653, \qquad \delta = 1{,}1997.10^6\,(\text{cm}^3.\text{mole}^{-1})^2.$$

Les variations isothermes de l'énergie interne U et de l'enthalpie H entre deux états où la densité est $1/V_1$ et $1/V$ sont données par les relations classiques

$$(4a) \qquad U - U_1 = \int_{V_1}^{V} \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - p \right] dV = -RT \left[\frac{1}{V} T \frac{dB}{dT} + \frac{1}{2V^2} T \frac{dC}{dT} + \frac{1}{3V^3} T \frac{dD}{dT} \right]_{V_1}^{V},$$

$$(4b) \qquad H - H_1 = (PV) - (PV)_1 - RT \left[\frac{1}{V} T \frac{dB}{dT} + \frac{1}{2V^2} T \frac{dC}{dT} + \frac{1}{3V^3} T \frac{dD}{dT} \right]_{V}^{V_1}.$$

On peut, dans le domaine expérimental considéré, remplacer C et D par les valeurs indiquées en ([2]). Les relations (4) s'écrivent donc en fonction de B et T (dB/dT).

Les valeurs adoptées pour le coefficient B se déduisent des valeurs de B^* tabulées par Bird et Spotz ([3]) en admettant un potentiel d'interaction du type 6-12 de Lennard-Jones, par la relation $B = b_0 B^*(\tau)$ dans laquelle $b_0 = 63$ cm^3.mole^{-1} et $\tau = T/95{,}42$ ([4]). Les tableaux suivants ont été établis en calculant les valeurs de B^* et $\tau (dB^*/d\tau)$ pour les valeurs de τ correspondant aux diverses températures considérées, par interpolation des valeurs tabulées par Bird et Spotz ([3]) jusqu'à $\tau = 10$, par interpolation des valeurs calculées par R. Bergeon ([5]) pour $\tau = 11$, 12, 13, 14 et 15.

Les tableaux I et II donnent les valeurs de la variation $U - U_1$ et $H - H_1$ de l'énergie interne et de l'enthalpie avec la pression, l'état de référence du gaz étant le gaz à la température considérée et à 1 atm internationale. Les valeurs de la densité adoptées pour la pression de 1 atm sont celles du N. B. S. ([2]). Les valeurs de la densité aux autres pressions proviennent de la référence ([1]).

TABLEAU I.

Variation $U-U_1$ *de l'énergie interne* (cal.mole^{-1}).

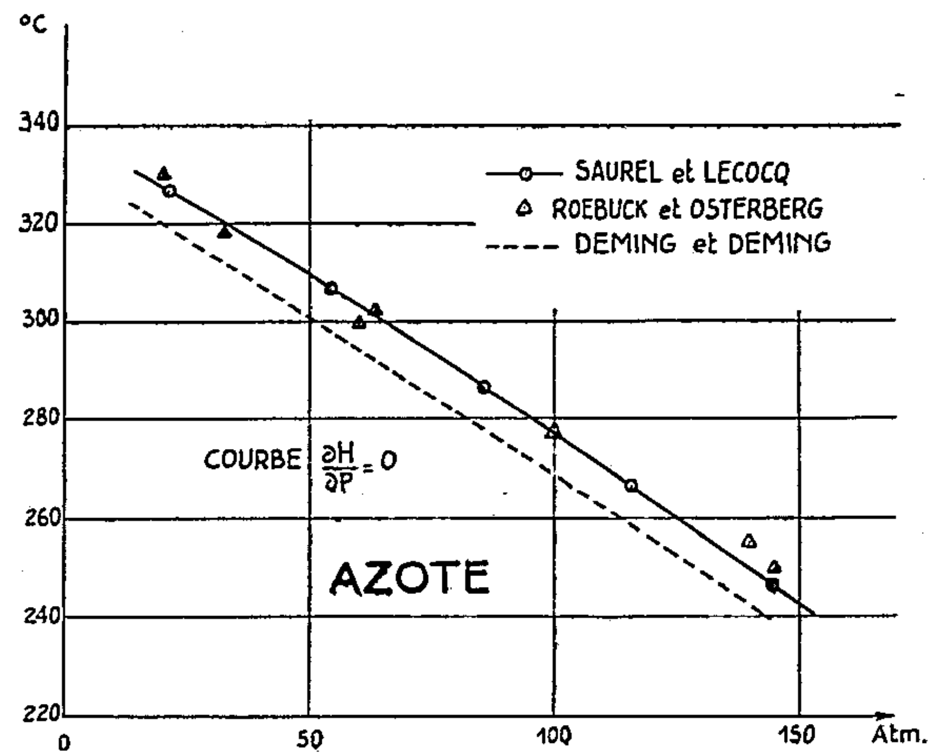
Atm. °C.....	300.	400.	500.	600.	700.	800.
1..........	0	0	0	0	0	0
10..........	− 5,228	− 4,158	− 3,377	− 2,787	− 2,323	− 1,947
40..........	− 22,23	− 17,70	− 14,40	− 11,89	− 9,919	− 8,323
70..........	− 38,60	− 30,76	− 25,06	− 20,72	− 17,30	− 14,53
100..........	− 54,34	− 43,35	− 35,37	− 29,28	− 24,47	− 20,58
200..........	−102,5	− 82,12	− 67,28	− 55,92	− 46,91	− 39,58
300..........	−144,7	−116,3	− 95,70	− 79,85	− 67,22	− 56,89
400..........	−181,6	−146,5	−121,0	−101,3	− 85,57	− 72,62
500..........	−214,1	−173,2	−143,5	−120,5	−102,1	− 86,89
600..........	−242,9	−196,9	−163,5	−137,8	−117,0	− 99,82
700..........	−268,9	−218,0	−181,4	−153,0	−130,4	−111,3
800..........	-	−236,9	−197,5	−167,0	−142,5	−121,7
900..........	-	−254,1	−211,9	−179,5	−153,4	−131,6

TABLEAU II.

Variation $H-H_1$ *de l'enthalpie* (cal. mole^{-1}).

Atm. °C.....	300.	400.	500.	600.	700.	800.
1..........	0	0	0	0	0	0
10..........	— 0,6703	1,105	2,374	3,290	4,080	4,618
40..........	— 2,430	5,198	10,61	14,64	17,75	20,22
70..........	— 2,847	10,15	19,38	26,32	31,75	35,98
100..........	— 2,092	15,84	28,71	38,44	46,01	51,91
200..........	8,276	40,34	63,64	81,30	95,25	106,3
300..........	29,34	72,26	103,8	127,8	147,0	162,5
400..........	59,17	110,5	148,5	177,6	201,1	220,3
500..........	95,69	153,8	196,8	230,2	257,3	279,7
600..........	136,9	201,0	248,2	285,2	315,1	340,3
700..........	181,0	251,0	302,0	342,3	374,6	408,2
800..........	–	302,8	357,4	400,8	435,3	474,0
900..........	–	355,4	413,9	460,6	497,0	528,3

Les écarts entre les valeurs de l'enthalpie et les valeurs tabulées jusqu'à 100 atm par le National Bureau of Standards (U. S. A.) ([2]) sont très inférieurs aux seules erreurs admises pour ces dernières tables. Nous avons par ailleurs tabulé les valeurs de l'énergie interne et de l'enthalpie à 150° C. Les valeurs ainsi calculées s'écartent progressivement, quand la densité croît, des tables de l'Institut Van der Waals ([6]). Ceci est lié au fait signalé en ([1]) qu'un développement limité en $(1/V)^3$ est insuffisant pour représenter correctement à cette température le facteur de compressibilité.



On obtient par ailleurs, à partir de la relation (1) l'équation de la courbe d'inversion $dH/dP = 0$, équation écrite sous la forme

$$\left(T\frac{dB}{dT} - B\right) + \frac{1}{V}\left(T\frac{dC}{dT} - 2C\right) + \frac{1}{V^2}\left(T\frac{dD}{dT} - 3D\right) = 0. \tag{5}$$

Ici encore C et D s'expriment en fonction de B par les relations (2) et (3). La figure 1 représente la courbe ainsi obtenue à partir des résultats de détermination expérimentale des relations d'état de l'azote ([1]), comparée aux résultats de l'étude expérimentale de l'effet Joule-Thomson effectuée par Roebuck et Osterberg ([7]). La figure porte également la reproduction de la courbe établie précédemment par Deming et Deming ([8]) à l'aide de calculs utilisant les résultats des déterminations expérimentales d'équation d'état de Bartlett ([9]). On voit que la concordance de nos points avec les points expérimentaux de Roebuck et Osterberg est satisfaisante.

(*) Séance du 28 avril 1958.
([1]) J. SAUREL, *Thèse*, Paris, 1958; *J. Rech. C. N. R. S.*, mars 1958.
([2]) National Bureau of Standards, Washington, Circular 564, 1955.
([3]) R. D. BIRD et E. L. SPOTZ, *University of Wisconsin*, C. M. 599, 1950.
([4]) H. W. WOOLLEY, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 236.
([5]) R. BERGEON, Communication personnelle.
([6]) R. J. LUNBECK, A. MICHELS et G. J. WOLKERS, *Appl. Sc. Res.*, A 3, 1952, p. 197.
([7]) J. R. ROEBUCK et H. OSTERBERG, *Phys. Rev.*, 48, 1935, p. 450.
([8]) W. E. DEMING et L. S. DEMING, *Phys. Rev.*, 48, 1935, p. 448.
([9]) E. P. BARTLETT, H. L. CUPPLES et T. H. TREMEARNE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 50, 1928, p. 1275.

ACOUSTIQUE. — *Correction de viscosité apportée à la vitesse du son mesurée par une méthode de résonance.* Note (*) de MM. **CONSTANTIN SĂLCEANU** et **MIRCEA ZĂGĂNESCU**, présentée par M. Eugène Darmois.

Dans un travail antérieur ([1]) un de nous a comparé les valeurs de la vitesse du son dans les liquides, déterminées expérimentalement par une méthode de résonance aux valeurs théoriques déduites de la formule de Newton, corrigées par le facteur d'adiabatisme, c'est-à-dire multipliées par $\sqrt{\gamma}$, γ étant le rapport des chaleurs spécifiques des liquides sous pression et sous volume constant. Comme les valeurs expérimentales étaient un peu plus petites que celles théoriques, on en a tiré la conclusion que pour avoir des résultats concordants, il faut tenir compte des autres propriétés physiques des liquides, comme par exemple de la viscosité, etc.

Dans la présente Note nous nous sommes proposés d'affecter la correction de viscosité et de conductibilité calorique à la formule proposée par Bungetzianu ([2]) relative à la vitesse du son dans les liquides.

Nous observons tout de même que la correction de conductibilité calorique est petite vis-à-vis de celle de la viscosité. En effet, pour les fluides, le rapport des deux corrections est le suivant : ([3])

$$\frac{\text{correction de conductibilité}}{\text{correction de viscosité}} = \frac{\gamma - 1}{\sqrt{\gamma}} \sqrt{\frac{\gamma}{\mu}},$$

où $\gamma=(c_p)/c_v$, λ est le coefficient de conductibilité thermique et μ celui de viscosité dynamique. Comme

$$\frac{\gamma-1}{\sqrt{\gamma}}\approx 10^{-1} \qquad \text{et} \qquad \frac{\lambda}{\mu}\approx 10^{-1},$$

il s'ensuit que la correction de conductibilité est environ 100 fois plus petite que la correction de viscosité.

Nous nous sommes arrêtés donc à cette dernière correction.

L'équation du mouvement du liquide dans le tube est

$$V^2\frac{\partial^2 X}{\partial x^2}=\frac{\partial^2 X}{\partial t^2},$$

où V est la vitesse de propagation du son (Laplace) et X est le déplacement de la particule à partir de la position de repos.

D'après Bungetzianu (²) la vitesse du son dans le tube, W, diffère de la vitesse du son dans le milieu indéfini, V, comme il suit

$$V^2=W^2\left(1+\frac{\omega}{\beta}\right),$$

où ω dépend des facteurs géométriques et élastiques de la substance du tube qui contient le liquide à étudier et β est le coefficient de compressibilité du liquide.

L'équation du mouvement devient

$$\frac{V^2}{1+\frac{\omega}{\beta}}\frac{\partial^2 X}{\partial x^2}=\frac{\partial^2 X}{\partial t^2}. \tag{1}$$

Introduction du facteur de viscosité. — Considérons maintenant une couche d'épaisseur δx du liquide située dans le tube. Notons avec S la section du tube. La force due à la pression hydrostatique qui actionne sur cette couche est

$$-S\,\delta x\frac{\partial p}{\partial x},$$

qui, en vertu de l'équation du mouvement (1) peut s'écrire

$$-S\frac{\partial p}{\partial x}\delta x=\rho S\,\delta x\frac{\partial^2 X}{\partial t^2}=\frac{V^2}{1+\frac{\omega}{\beta}}\rho S\,\delta x\frac{\partial^2 X}{\partial x^2},$$

X étant le déplacement de la particule.

Rayleigh (⁴) montre que la force qui revient pour l'unité de surface du tube est due à la viscosité μ est

$$-\sqrt{\frac{1}{2}n\rho\mu}\left(\frac{\partial X}{\partial t}+\frac{1}{n}\frac{\partial^2 X}{\partial t^2}\right),$$

n, étant la fréquence du son. Pour la surface latérale entière, S, du tube, la force devient

$$-P\,\partial x\sqrt{\frac{1}{2}n\rho\mu}\left(\frac{\partial X}{\partial t}+\frac{1}{n}\frac{\partial^2 X}{\partial t^2}\right),$$

P, étant le périmètre intérieur du tube. L'équation du mouvement du liquide est donc

$$\rho S\,\partial x\frac{\partial^2 X}{\partial t^2}+\sqrt{\frac{1}{2}n\rho\mu}\,P\,\partial x\left(\frac{\partial X}{\partial t}+\frac{1}{n}\frac{\partial^2 X}{\partial t^2}\right)=\frac{V^2}{1+\frac{\omega}{\beta}}\rho S\,\partial x\frac{\partial^2 X}{\partial x^2}$$

ou bien

$$\frac{\partial^2 X}{\partial t^2}\left(1+\frac{P}{S}\sqrt{\frac{\mu}{2n\rho}}\right)+\frac{P}{S}\sqrt{\frac{n\mu}{\rho}}\frac{\partial X}{\partial t}=\frac{V^2}{1+\frac{\omega}{\beta}}\frac{\partial^2 X}{\partial x^2}.$$

L'équation admet une solution de la forme d'une onde plane amortie :

$$X=a\,e^{-\alpha x}\,e^{\left[in\left(t-\frac{x}{W}\right)\right]},$$

W étant la vitesse de l'onde dans le milieu visqueux, limité par la paroi du tube. On trouve, par approximation

$$W=\left(1-\frac{1}{R}\sqrt{\frac{\mu}{2n\rho}}\right)\left(1-\frac{\omega}{2\beta}\right)V,$$

où $P/S=2/R$, R étant le rayon intérieur du tube. On a finalement

$$V=W\left(1+\frac{1}{R}\sqrt{\frac{\mu}{2n\rho}}\right)\left(1+\frac{\omega}{2\beta}\right).$$

La correction de viscosité : $\left[1+(1/R)\sqrt{\mu/2n\rho}\right]$, qui vient compléter la formule de Bungetzianu, approche les valeurs expérimentales de celles théoriques, en apportant une petite augmentation aux valeurs expérimentales.

La correction montre aussi que pour de grandes fréquences, elle devient négligeable.

(*) Séance du 28 avril 1958.

(1) *C. R. Acad. Sc. Roumanie*, 6, 1942, p. 82.

(2) BUNGETZIANU, *Résonance des liquides*, Bucarest, 1914, p. 181.

(3) *Hand. Physik*, Bd 8, 1927, p. 627.

(4) RAYLEIGH, *Theory of Sound*, II, 1955, p. 301 (édit. russe, Moscou).

SEMI-CONDUCTEURS. — *Sur l'effet de scintillation dans les diodes photovoltaïques à jonction p-n.* Note (*) de MM. **MAURICE TEBOUL** et **NICOLAS NIFONTOFF**, transmise par M. Louis Néel.

On mesure l'effet de scintillation dans les diodes photovoltaïques à jonction *p-n* au germanium en fonction de l'éclairement et d'une polarisation externe appliquée.

Dans une Note antérieure ([1]), nous avions déjà étudié les variations de l'effet de scintillation de cellules photovoltaïques à couche d'arrêt au sélénium en fonction de la tension continue V aux bornes de la cellule, tension pouvant résulter à la fois de l'effet photovoltaïque et d'une polarisation extérieure de la cellule. Nous avons ici étendu ces mesures à des diodes photosensibles à jonction *p-n* au germanium.

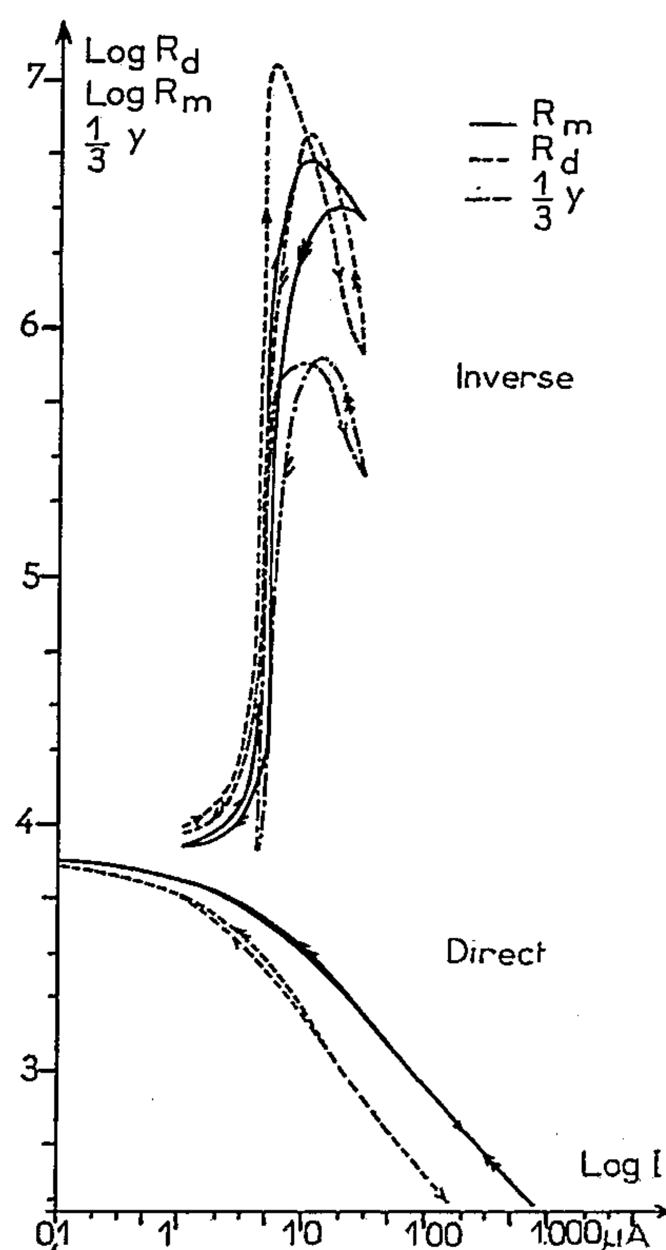


Fig. 1.

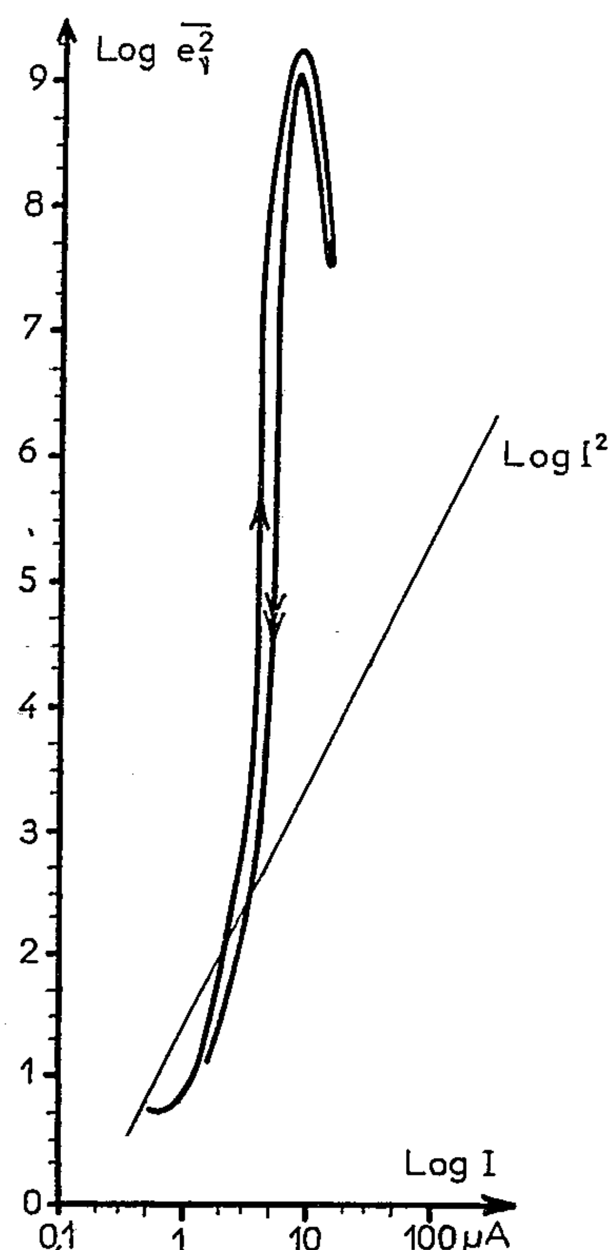


Fig. 2.

Le montage expérimental est le même que celui déjà utilisé ([1]). Une première série de mesures effectuées à l'*obscurité* donne, pour chaque valeur de V, le courant I qui traverse la cellule et les fluctuations de courant correspondantes (mesurées à la fréquence $\nu = 1000 \pm 15$ c/s). On en déduit la résistance moyenne $R_m = V/I$, la résistance dynamique $R_d = dV/dI$, la composante spectrale de bruit $\overline{e_\nu^2}$ [calculée pour chaque valeur de V, en tenant compte de la résistance $R_d(V)$ de la cellule et de la résistance du circuit extérieur], ainsi que l'écart à la « loi en I^2 » : $y = \log \overline{e_\nu^2} - 2 \log I$. *A l'éclairement*, on sait ([2]) que la cellule peut être assimilée (*fig.* 5) à un générateur idéal de courant G donnant un courant photoélectrique j ne dépendant que de l'éclairement, en parallèle avec la jonction *p-n* proprement dite de résistance R(V), (V étant la tension aux bornes de l'ensemble), et traversée par un courant I. Le courant dans le

circuit extérieur est égal à $\mathcal{J} = I - j$. On mesure j en faisant débiter la cellule éclairée dans un circuit extérieur de résistance négligeable devant $R_m(V)$.

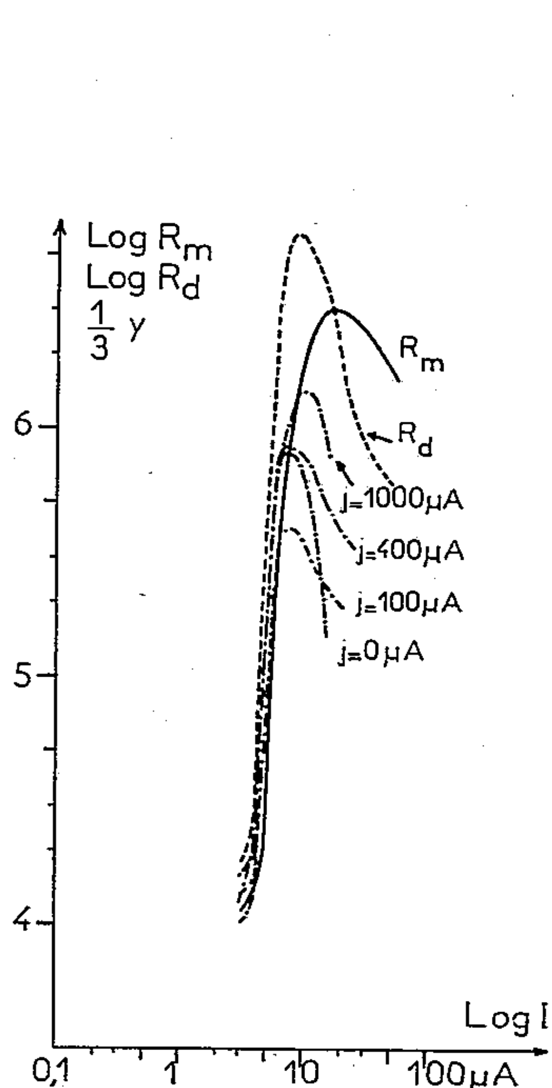


Fig. 3.

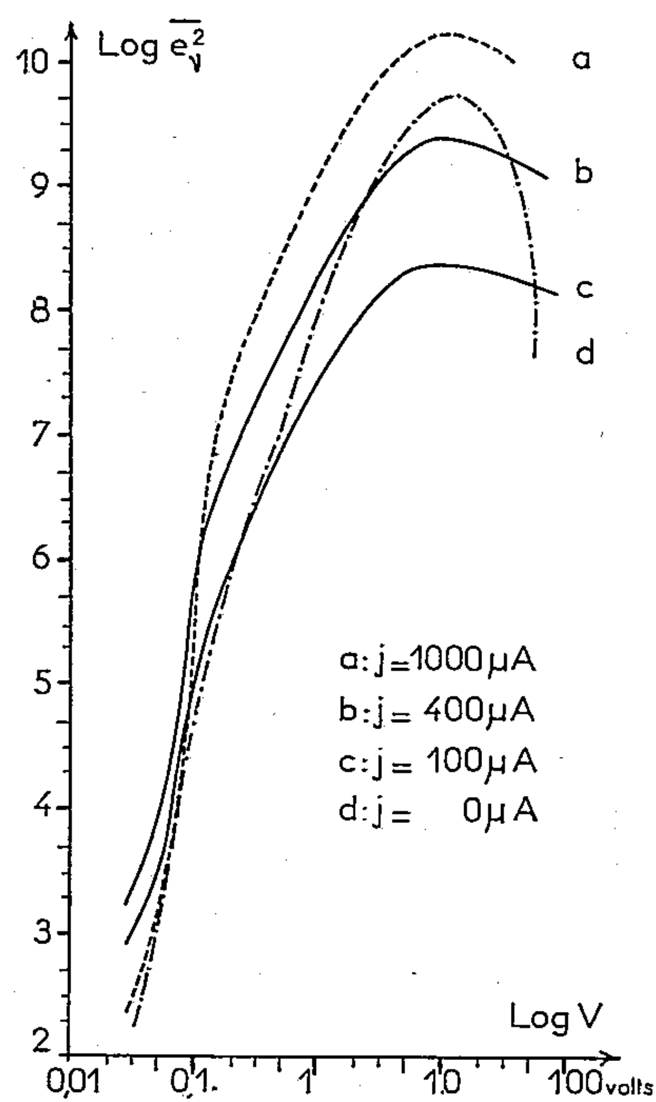


Fig. 4.

Dans le circuit extérieur, j a le même sens qu'un courant produit par une source extérieure et qui traverserait la jonction en « sens inverse ». Pour

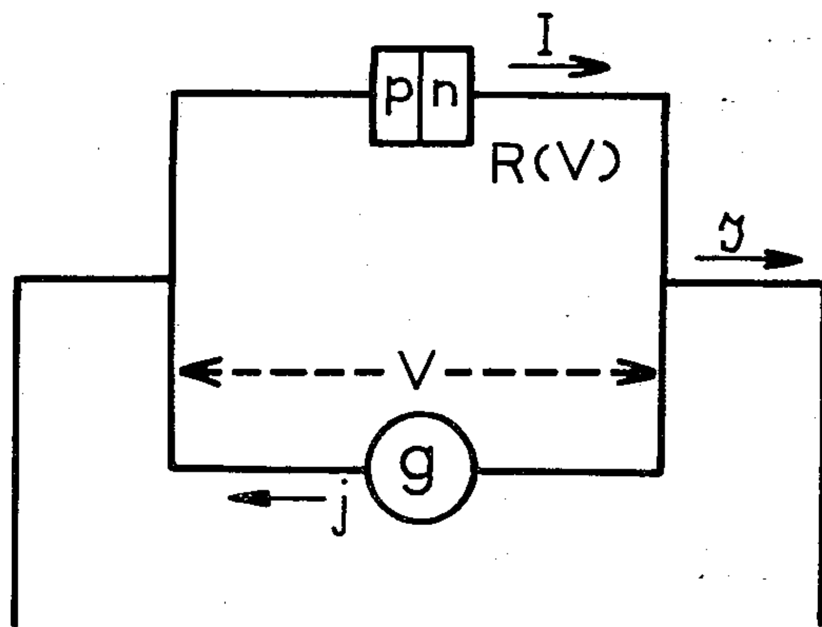


Fig. 5.

l'étude du bruit à l'éclairement, nous supposerons encore que si l'on connaît V on connaît I et R_d, ce qui permet de calculer $\overline{e_v^2} = f(I)$ ou $\overline{e_v^2} = f(V)$.

Les mesures de résistance et de bruit sont malheureusement gênées par des

phénomènes d'hystérésis plus ou moins importants et surtout sensibles à l'obscurité.

Pour une polarisation directe, le bruit est beaucoup plus faible que dans le cas des cellules au sélénium et plus difficile à mesurer. Des tentatives sont en cours pour améliorer les mesures dans ce domaine.

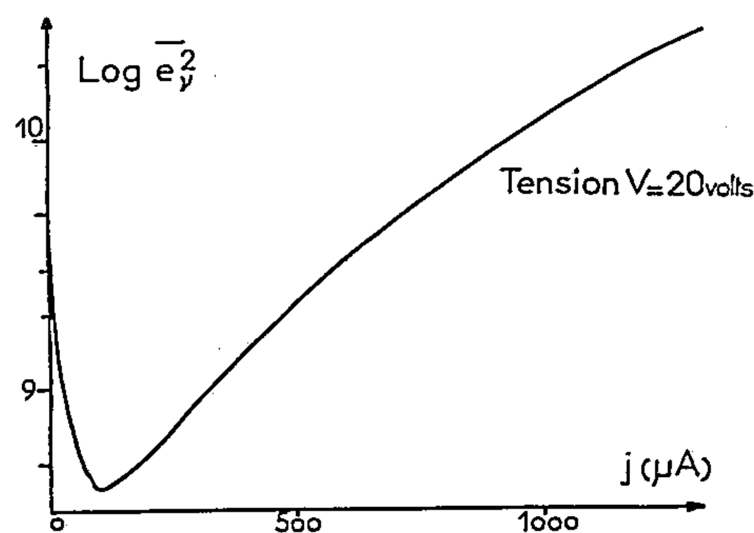


Fig. 6.

Pour une polarisation inverse, l'effet de scintillation demeure important. La figure 1 montre, pour une cellule non éclairée, les variations de R_m, de R_d et de y en fonction de I. La figure 2 donne la composante spectrale de bruit $\overline{e}_\nu^2$ dans les mêmes conditions.

Les figures 3 et 4 donnent respectivement les courbes $y = f(\mathrm{I})$ et $\overline{e}_\nu^2 = f(\mathrm{V})$, pour différents éclairements, c'est-à-dire pour différentes valeurs de j. On note sur ces deux figures que toutes ces courbes présentent un maximum correspondant approximativement à une même valeur de I ou de V, quelle que soit l'origine de la polarisation (photoélectrique ou extérieure) de la cellule, valeur qui correspond également à un maximum pour R_d (*fig.* 4). Par contre l'amplitude du maximum décroît tout d'abord avec l'éclairement, passe par un minimum, puis croît à nouveau (*fig.* 6). De tels phénomènes étaient beaucoup plus difficilement observables avec les cellules au sélénium.

(*) Séance du 28 avril 1958.

(1) M. Teboul et N. Nifontoff, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1631.

(2) U. F. Gianola, *J. Appl. Phys.*, 27, 1956, p. 51.

MAGNÉTISME. — *Étude de la substitution de* Fe *par* Al, Ga *et* Cr *dans l'hexaferrite de baryum*, BaO, 6Fe$_2$O$_3$. Note (*) de MM. **Félix Bertaut**, **André Deschamps** et **René Pauthenet**, transmise par M. Louis Néel.

On détermine l'aimantation à saturation absolue, les paramètres de la maille et les intensités de raies Debye-Scherrer dans les composés hexagonaux BaO, $(6-x)$ Fe$_2$O$_3$, xM$_2$O$_3$ ou M = Al, Ga et Cr. On en déduit la répartition des atomes M sur les sites cristallographiques $2a$, $2b$, $4f_1$, $4f_2$ et $12k$ du groupe D_{6h}^4-P6mmc.

La maille hexagonale de l'hexaferrite de baryum (groupe d'espace D_{6h}^4-P 6*mmc*; $a = 5,889$ Å, $c = 23,18$ Å) contient deux unités BaO, $6Fe_2O_3$. Les 24 atomes Fe de la maille sont répartis sur 5 sites cristallographiques, notés $2a$; $2b$; $4f_1$, $4f_2$ et $12k$ [1]. Les sites $4f_1$ seuls sont tétraédriques, $2a$, $4f_2$ et $12k$ sont octaédriques, enfin l'hexaèdre de coordination des sites $2b$ est constitué par 5 atomes d'O aux sommets d'une bipyramide triangulaire.

Au point de vue magnétique, il n'y a que deux sous-réseaux à moments magnétiques antiparallèles que nous désignerons par α et β. Nous admettrons avec Gorter [2] que α comprend $2a$, $2b$ et $12k$ et que $4f_1$ et $4f_2$ appartiennent à β. D'après la théorie du ferrimagnétisme de Néel [3], l'aimantation à saturation σ_0 est par molécule BaO, $(6-x)Fe_2O_3$, xM_2O_3

$$\sigma_0 = \frac{1}{2}(2a + 2b + 12k - 4f_1 - 4f_2)\mu_B$$

où les lettres a, b ... désignent les moments magnétiques moyens sur les sites correspondants. Dans BaO, $6Fe_2O_3$ on a : $\sigma_0 = (1/2)\ (16-8)5\mu_B = 20\mu_B$ (obs. 20,6).

Mesures magnétiques. — Nous avons mesuré les aimantations dans des champs progressivement croissants jusqu'à 20 000 Oe et aux températures de 2,6; 4,2; 20,4°K et à la température ordinaire. Pour obtenir la valeur de l'aimantation à saturation absolue, nous avons extrapolé $\sigma(H, T)$ vers les champs infinis et au zéro absolu. L'erreur maximum sur σ_0, en raison de la très grande anisotropie de ces substances (l'aimantation est toujours couchée selon l'axe c) est estimée être de l'ordre de 4 %. Le graphique (*fig.* 1) montre la variation de σ_0 par molécule de BaO, $(6-x)Fe_2O_3$, xM_2O_3 en fonction de x. La diminution de σ_0 quand M = Al ou Cr indique une substitution initiale dans le sous-réseau α. La décroissance plus lente de σ_0 pour M = Ga implique une substitution simultanée en α et β. Les droites D_1 et D_2, calculées pour les répartitions initiales des ions qu'on déduit des mesures d'intensité (*voir* plus loin) se confondent avec les tangentes à l'origine aux courbes expérimentales [4].

Mesures des paramètres a et c. — a et c varient linéairement en fonction de x à partir des valeurs initiales $a = 5,889$ Å, $c = 23,182$ Å de BaO, $6Fe_2O_3$ jusqu'aux valeurs finales $a = 5,66$ Å, $c = 22,285$ Å de BaO, $6Al_2O_3$; $a = 5,818$ Å, $c = 23,00$ Å de BaO, $6Ga_2O_3$ et enfin $a = 5,844$ Å, $c = 22,82$ Å de la phase limite BaO, $2Fe_2O_3$, $4Cr_2O_3$. Alors que a diminue conformément à la légère différence des rayons ioniques de Cr et Ga [r(Ga) = 0,62 Å; r(Cr) = 0,64 Å], la décroissance de c, par contre est bien plus rapide pour Cr que pour Ga, ce qui indique une préférence pour des sites cristallographiques différents.

Mesures des intensités. — Les intensités des raies Debye-Scherrer d'indices 110, 008, 112 et 107 dépendent peu des positions d'oxygène et sont très

sensibles aux variations d'occupation des sites. Leur analyse se fait selon les mêmes principes qui ont guidé la détermination de la répartition de cations dans les spinelles ([5]).

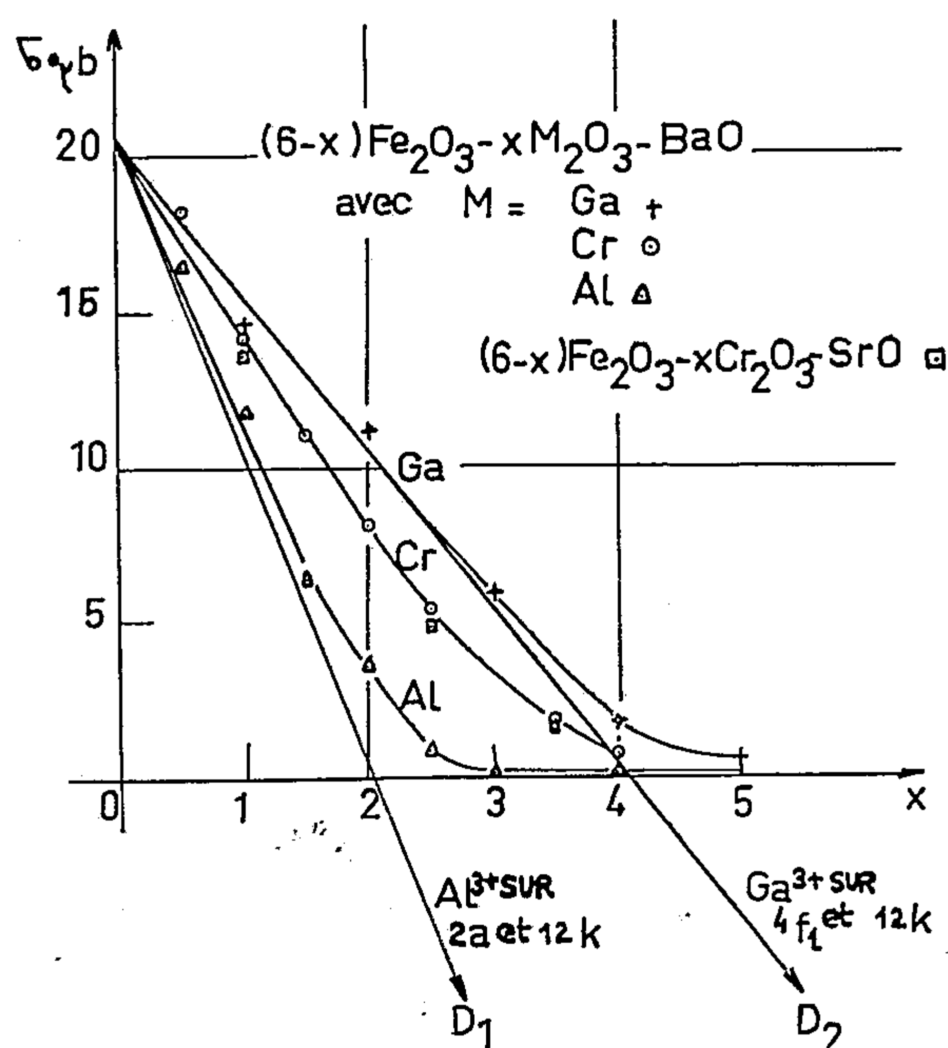


Fig. 1. — Variation de l'aimantation à saturation absolue σ_0 par molécule BaO, $(6-x)\,Fe_2O_3$, $x\,M_2O_3$ en fonction de x.

Par comparaison entre les valeurs observées et calculées des rapports des intensités $I(hkl)[=p.F^2(hkl)$; F = facteur de structure, p = multiplicité du plan $(hkl)]$ on déduit dans les ferrites ci-dessus les répartitions suivantes des ions substituants par maille :

BaO, 5 Fe_2O_3, Al_2O_3 : 2 Al en $2a$, 2 Al en $12k$,

BaO, 3 Fe_2O_3, 3 Al_2O_3 : 2 Al en $2a$, 9 Al en $12k$, 1 Al en $4f_1$,

BaO, 5 Fe_2O_3, Ga_2O_3 : 1 Ga en $4f_1$, 3 Ga en $12k$,

BaO, 3 Fe_2O_3, 3 Ga_2O_3 : 3 Ga en $4f_1$, 6 Ga en $12k$, 2 Ga en $2a$, 1 Ga en $4f_2$.

Conclusions Al. — l'ion Al va d'abord dans les sites $2a$ et $12k$ avec une nette préférence pour $2a$. Lorsque 50 % de Fe sont substitués, la répartition s'accordant le mieux avec les intensités observées est : 2 Al en $2a$, 9 Al en $12k$ et 1 Al en $4f_1$.

Ga. — une répartition au hasard sur les sites $4f_1$ tétraédriques et $12k$ octaédriques fournit un accord légèrement meilleur avec les intensités observées pour $x = 1$ qu'une répartition au hasard sur tous les sites. Quand 50 % de Fe sont substitués par Ga, la répartition suivante : 3 Ga en $4f_1$, 6 Ga en $12k$, 2 Ga en $2a$, 1 Ga en $4f_2$ est en accord avec les intensités observées.

Cr. — Ici la faible différence des pouvoirs diffusants de Fe et Cr (aux radiations

du cobalt et du fer) nous a fait renoncer aux mesures d'intensités. Comme d'une part la diminution de l'aimantation σ_0 indique une substitution préférentielle dans le sous-réseau α et que d'autre part la coordination de Cr^{3+} est octaédrique dans tous les cas connus, il est probable que dans la phase limite BaO, $2 Fe_2O_3$, $4 Cr_2O_3$, Cr occupe complètement les sites $2a$ et $12k$ et partiellement $4f_2$. Une étude en cours par diffraction neutronique permettra de mieux préciser la répartition des ions Cr.

Il est assez remarquable que les ions Al, Ga et probablement Cr, jusqu'aux concentrations de 50 % ($x = 3$) aient peu de tendance à occuper les sites $2b$ à 5 voisins et les sites $4f_2$. Les octaèdres autour des sites $4f_2$ montrent la particularité d'avoir des faces communes ce qui, en vertu des règles de Pauling, les rend énergétiquement peu favorables à être occupés par des ions plus ioniques que Fe^{3+}.

(*) Séance du 28 avril 1958.

(1) V. ADELSKJØLD, *Ark. Kemi Min. Geol.*, 12 A, n° 29, 1938, p. 1.

(2) E. W. GORTER, Thèse, Leyde, 1954.

(3) L. NÉEL, *Ann. de Phys.*, 3, 1948, p. 137-198.

(4) Au moment où nous mettons sous presse, A. H. MONES et E. BANKS, *J. Phys. Chem. Solids*, 4, 1958, p. 217, ont publié une étude magnétique faite à 78°K. Leurs résultats bien que qualitatifs s'accordent dans les grandes lignes avec les nôtres, plus précis.

(5) F. BERTAUT, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 213 et 1950, 231, p. 88.

ÉLECTRONIQUE. — *Image d'une surface obtenue avec des ions négatifs.*

Note (*) de MM. **René Bernard** et **Robert Goutte**, transmise par M. Gaston Dupouy.

L'impact d'ions positifs sur une cible métallique donne lieu à une émission d'ions négatifs (1), (2). Lorsque ces ions négatifs sont émis par la surface avec une énergie inférieure à 10 eV, il est possible de les accélérer et de les focaliser afin de former sur un écran une image de la surface.

1. *Dispositif expérimental.* — Le schéma de l'appareillage est donné figure 1. La surface cible constitue la cathode K d'un objectif électrostatique classique à immersion. Un faisceau d'ions positifs alcalins, émis par une source solide S à base d'alumino-silicates (3), frappe la surface suivant une incidence rasante. Le filament porteur de la source solide est placé dans un wehnelt W' qui permet d'agir sur la densité ionique primaire à la surface de la cathode. Les ions primaires bombardant l'objet ont une énergie de 20 keV. L'image de cet objet, donnée par l'objectif, est formée sur un écran E avec un grossissement direct de 20. Toute particule négative émise par la cathode sera focalisée par l'objectif. Il est donc néces-

saire de séparer l'image électronique des images ioniques négatives avec un champ magnétique transversal H.

La pression dans l'enceinte est maintenue à 2.10^{-5} mm de Hg.

Les ions négatifs étant très peu pénétrants, les photographies ioniques sont obtenues en utilisant des émulsions à couche mince (Ilford Q^3).

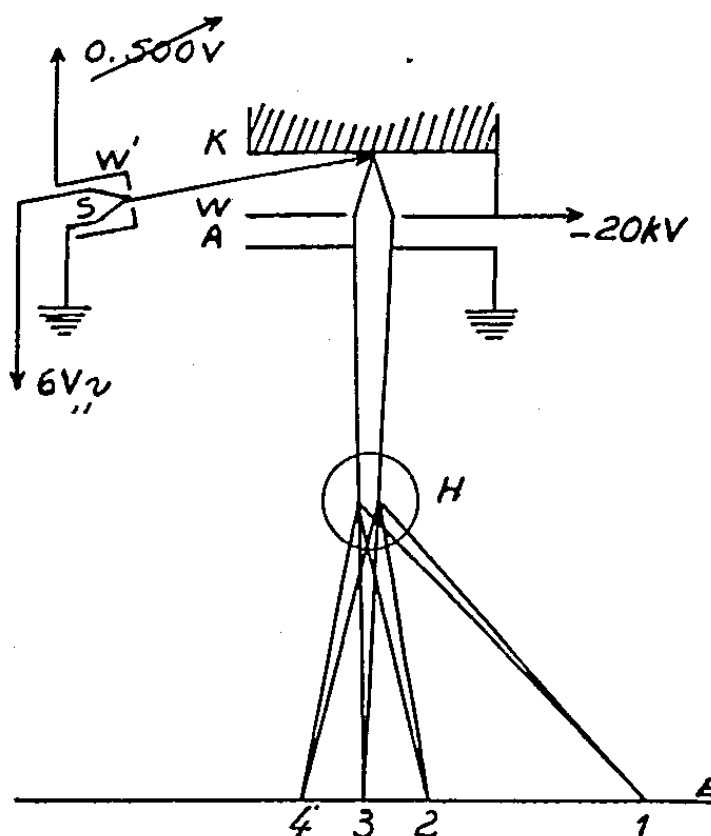


Fig. 1.

2. *Résultats expérimentaux.* — Dans les conditions précédentes trois images sont observables :

a. une image électronique 1, la plus déviée très intense et bien définie;

b. une image ionique négative 2, peu déviée, assez intense pour permettre une mise au point correcte et de définition comparable à celle de l'image précédente;

c. une image neutre 3, non déviée, très peu intense et floue.

La pression dans l'enceinte a une influence prépondérante sur la formation des images 2 et 3. Une remontée de la pression à 10^{-3} mm de Hg fait disparaître totalement l'image ionique négative, renforce considérablement l'image neutre qui reste cependant toujours floue, et fait apparaître une image ionique positive 4, très floue, symétrique de 2 par rapport à l'image neutre. Cette nouvelle image est vraisemblablement due à des ions positifs formés dans la collision des ions négatifs avec les molécules du gaz résiduel. Ce choc entraîne en effet la formation de particules neutres et d'ions positifs ([4]).

La déviation de l'image ionique négative, pour une valeur donnée de H, semble indépendante de la nature des ions primaires et de la nature de la cible. La mesure de cette déviation permet de déterminer l'ordre de grandeur de la masse des ions négatifs. Cette masse est celle de l'atome

d'hydrogène. En portant la surface de l'échantillon vers 500° C, l'image ionique négative disparaît totalement, mais de façon réversible.

La figure 2 correspond à l'image ionique négative d'un treillis de cuivre, les ions primaires étant des ions positifs lithium Li^+. La figure 3 met en évidence les différences de pouvoir émissif en ions négatifs existant entre deux métaux. L'objet est une surface d'aluminium sur laquelle on a vaporisé localement de l'or, le treillis de cuivre précédent servant de pochoir. On remarque que l'aluminium est plus émissif que l'or, résultat analogue à celui trouvé dans l'étude de l'émission électronique secondaire par impact ionique.

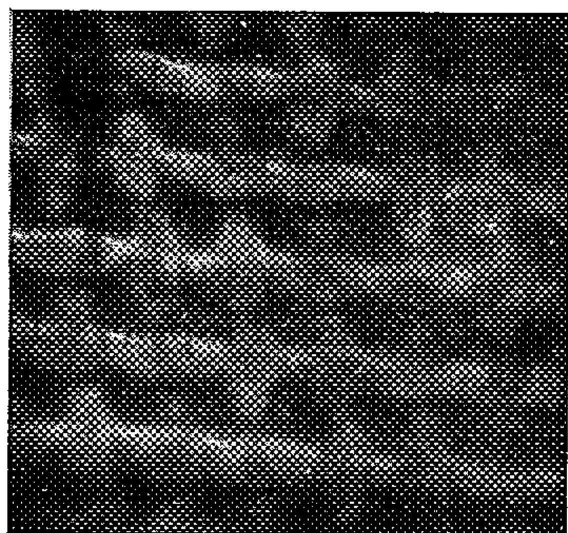


Fig. 2.

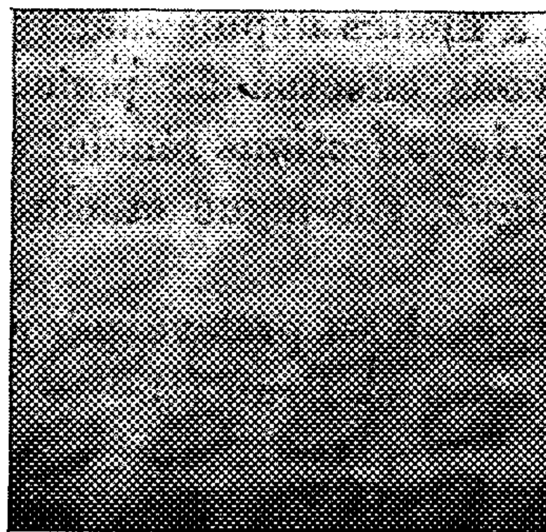


Fig. 3.

Fig. 2. — Image ionique négative 35 x. Treillis Cu. Ions primaires Li^+, 20 kV.
Fig. 3. — Image ionique négative 40 x. Au vaporisé sur Al. Ions primaires Li^+, 20 kV.

3. *Conclusion.* — Les ions négatifs H^- extraits d'une surface métallique par impact d'ions positifs rapides, peuvent servir à former des images parfaitement définies et bien contrastées. Le pouvoir séparateur atteint dans les premiers essais est voisin de 2μ. Il pourrait être accru dans le rapport 1/40 en portant le champ extracteur de l'objectif à 10^5 V/cm. Les premières images montrent une aberration chromatique faible. Les ions sont donc émis avec un spectre d'énergie étroit (quelques électrons-volts). Il ne semble donc pas impossible de perfectionner cette technique microscopique jusqu'à bénéficier du gain de pouvoir séparateur théorique associé à des particules plus lourdes que l'électron, mais sans atteindre ce résultat, l'exploration des surfaces au moyen des ions H^- doit permettre de pénétrer efficacement dans le domaine des phénomènes d'adsorption et de catalyse superficielle.

(*) Séance du 28 avril 1958.

(1) F. L. Arnot et C. Beckett, *Proc. Roy. Soc.*, A, 168, p. 103-122.
(2) R. H. Sloane et R. Press, *Proc. Roy. Soc.*, A, 168, p. 284-301.
(3) Couchet, *Thèse Sciences physiques* (*Ann. Phys.*, 9, 1954).
(4) V. M. Dukel'sk et N. V. Fedorenko, *J. E. T.* P., mars 1956.

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE. — *Application de la microscopie électronique à l'étude du rein humain.* Note (*) de MM. **Paul Mériel, Georges Moreau, Jean-Michel Suc, Jean Putois** et **Claude Régnier**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Les auteurs ont étudié au microscope électronique des échantillons de rein humain, prélevés par ponction-aspiration-biopsie. Ils soulignent l'intérêt de cette technique, particulièrement en ce qui concerne le syndrome néphrosique, dont les lésions initiales paraissent être limitées aux cellules épithéliales du glomérule.

L'application rapidement extensive de l'optique électronique à la médecine, nous a incités depuis mai 1957 à étudier le rein humain.

Nous avons effectué 50 ponctions-biopsies du rein chez des malades présentant des affections rénales diverses : néphrose lipoïdique, glomérulo-néphrite aiguë, sub-aiguë et chronique, amylose rénale et néphro-angio-sclérose.

Le tissu rénal est prélevé par ponction-aspiration-biopsie selon la technique d'Iversen et Brun [1].

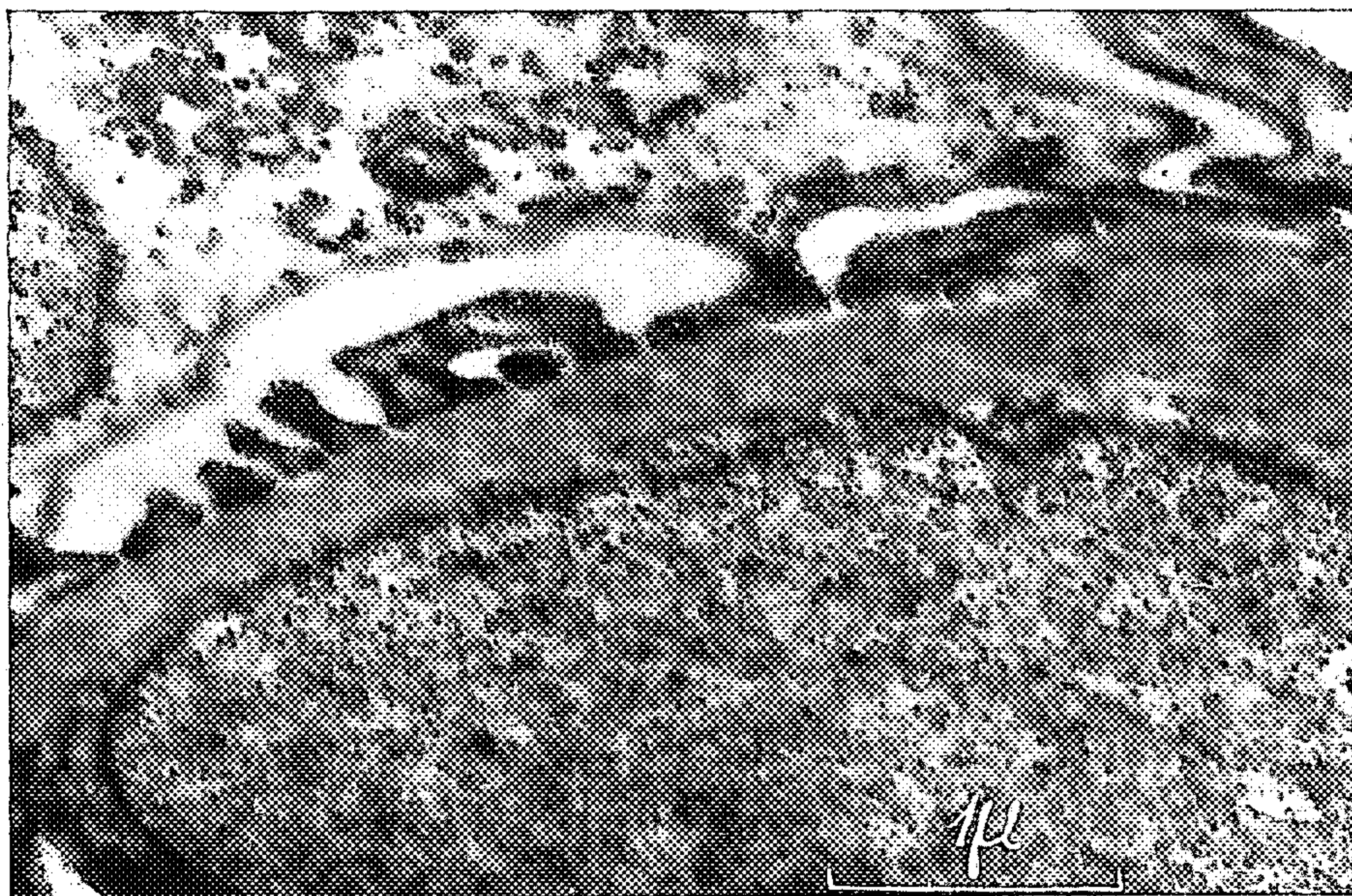


Planche 1. — Portion d'un noyau d'une cellule endothéliale, bordé par une membrane basale, sur laquelle sont appliqués des « foot-process ». Dans l'angle supérieur gauche, le corps d'une cellule épithéliale avec un prolongement trabéculaire. (× 29 500.)

Immédiatement après le prélèvement, le tissu rénal est divisé en plusieurs fragments, les uns destinés à la microscopie optique, les autres réservés à la microscopie électronique.

La technique de préparation des tissus est celle de Palade ([2]), dont nous rappellerons les temps successifs :

— Fixation immédiate dans l'acide osmique à 2 %;

— Déshydratation dans l'appareil de Bernhard ([3]), puis dans trois bains d'alcool absolu;

— Inclusion dans le méthacrylate de *n*-butyle. L'inclusion définitive se fait dans du méthacylate pré-polymérisé selon la technique de Borysko ([4]).

Les blocs ainsi obtenus ne sont utilisés que trois semaines après leur préparation.

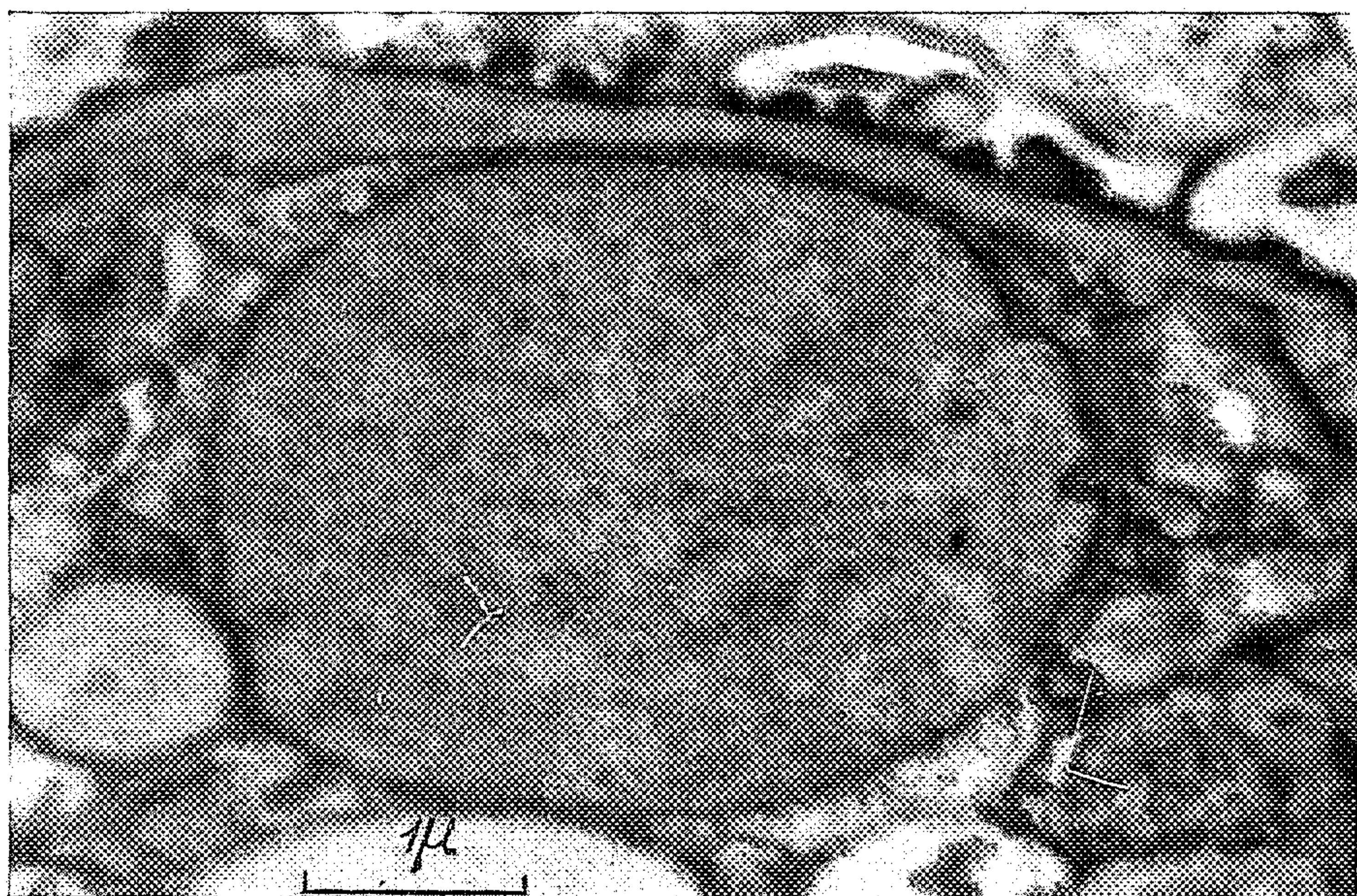


Planche 2. — Boucle glomérulaire avec gros noyau d'une cellule endothéliale appliqué contre une membrane basale. (× 22 500.)

Les coupes ont été réalisées grâce au microtome de Porterblum ([5]), monté avec des couteaux de verre à glace taillé.

Un point de technique nous paraît intéressant : l'utilisation parallèle de la microscopie optique, permettant sur une coupe plus épaisse de repérer facilement la structure histologique qu'on se propose d'examiner.

L'épaisseur moyenne des coupes est de 300 à 500 Å. Elles sont placées sur des grilles métalliques dont les supports sont, soit du formvar, soit du carbone.

L'examen est fait au microscope électronique RCA.EMU 2 avec un objectif, muni d'un diaphragme de 50 μ, permettant des grandissements directs de 750 à 6 300.

L'étude du rein normal étant bien codifiée ([6]), ([7]), ([8]), l'intérêt actuel de la méthode réside dans l'exploration des altérations pathologiques;

peu de travaux y ont été jusqu'ici consacrés, cette orientation datant d'un an à peine.

Les trois clichés que nous rapportons concernent des cas de néphrose lipoïdique au début de leur évolution.

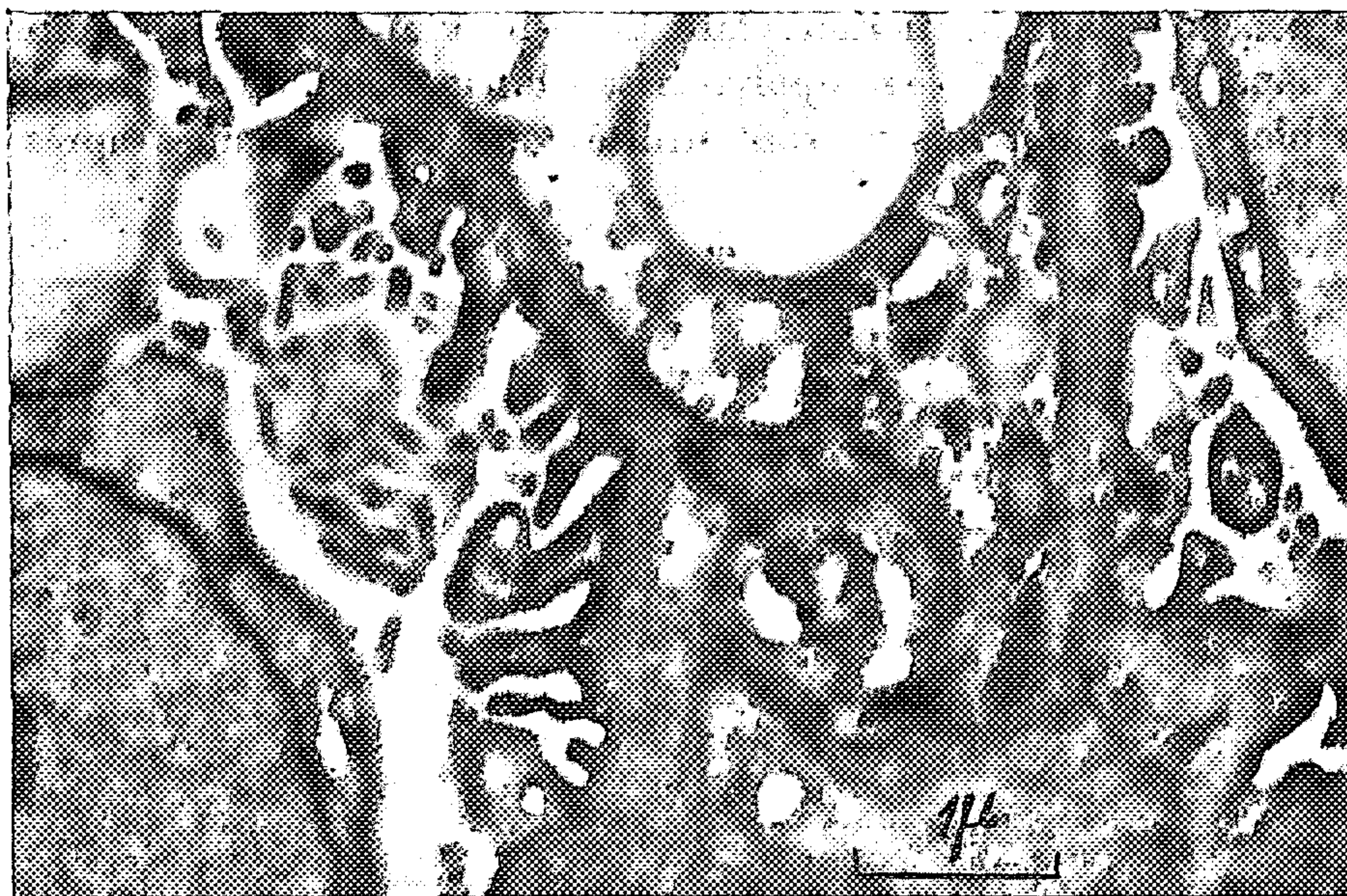


Planche 3. — Portion de glomérule d'un malade présentant une néphrose lipoïdique. Les foot-process restent parfaitement visibles. (× 20 000.)

La microscopie électronique doit, outre l'intérêt théorique qu'elle présente (étude descriptive de la structure du rein et incidences physiologiques), contribuer à éclairer la pathologie de certaines affections, acquérant ainsi un intérêt diagnostic et pronostic indiscutable.

(*) Séance du 28 avril 1958.

(1) P. Iversen et C. Brun, *Amer. J. Med.*, 11, 1951, p. 324.
(2) G. E. Palade, *J. Exp. Med.*, 95, 1952, p. 285.
(3) Bernhard et Gauthier, *Bull. Cancer*, 3, 1951, p. 38.
(4) E. Borysko, *Journal of biophysical and biochemical cyto.*, Suppl. 2, 1956, p. 3.
(5) K.R. Porter et Blum, *J. Anat. Rec.*, 117, 1953, p. 685.
(6) C. B. Mueller, A. D. Mason et D. G. Stout, *Amer. J. Med.*, 18, 1955, p. 267.
(7) B. V. Hall, *Proc. Sixth. Annual. Conf. Nephrotic. Syndrome*, New-York, The National Nephrosis Foundation, Inc., 1, 1954.
(8) J. F. Rinehart, M. G. Farquhar et E. Gould, *Amer. J. Path.*, 31, 1955, p. 587.
(9) M. G. Farquhar, R. L. Vernier et R. A. Good, *Schweiz. Med. Woch.*, 17, 1957, p. 501.

(Laboratoire d'Optique électronique du C. N. R. S., de la clinique médicale et de la clinique médicale infantile, Toulouse.)

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Sur le tracé pratique du diagramme du moteur shunt à collecteur à alimentation rotorique.* Note (*) de M. **Yves Sévely**, transmise par M. Charles Camichel.

L'auteur propose une construction nouvelle du diagramme du moteur Schrage, à partir d'une étude faisant intervenir les inductances de fuites totales et en utilisant la méthode de résonance parallèle déjà exposée.

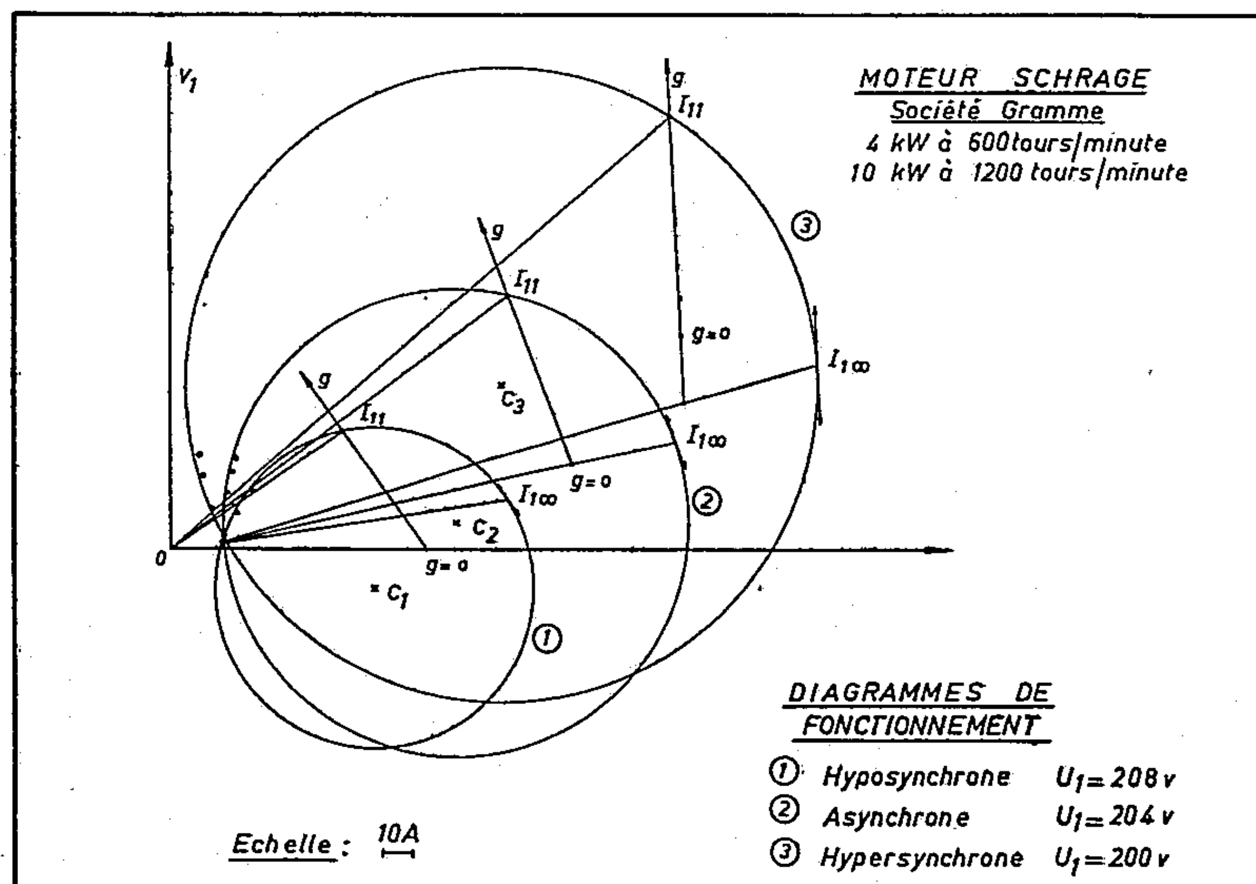
Dans une Note précédente [1] nous avons donné, en précisant la signification des symboles, les équations du moteur Schrage sous la forme

$$V_1 = (r_1 + j\mathcal{L}_1\omega)I_1 + j(\mathcal{M}_{21} + \mathcal{M}_{31})\omega I_2 = (r_1 + j\mathcal{L}_1\omega)I_1 + j\mathcal{M}'_{21}\omega I_2,$$
$$E_2 = [(r_2 + j(\mathcal{L}_2 + \mathcal{M}_{32})g\omega]I_2 + j\mathcal{M}_{12}g\omega I_1 = (r_2 + j\mathcal{L}'_2 g\omega)I_2 + j\mathcal{M}_{12}g\omega I_1$$

et l'expression des courants correspondant à $g = 0, \infty, 1$:

$$I_{10} \# I'_{10} - \frac{\mathcal{M}'_{21}}{\mathcal{L}_1}\frac{E_2}{r_2},$$
$$I_{1\infty} = \frac{V_1}{r_1 + jN'_1\omega},$$
$$I_{11} \# \frac{V_1 - \left(\dfrac{\mathcal{M}'_{21}}{\mathcal{L}'_2}\right)E_2}{\left(r_1 + r_2\dfrac{\mathcal{M}'_{21}\mathcal{M}_{12}}{\mathcal{L}'^2_2}\right) + jN'_1\omega}.$$

Ces points permettent la construction du diagramme. En pratique, néan-



moins, nous utiliserons le point à vide qui a l'avantage d'être déterminé expérimentalement et les points $g = 1$ et $g = \infty$ pour lesquels il est nécessaire de

connaître

$$\frac{\mathfrak{M}'_{21}}{\mathcal{L}'_2}, \quad r_1 + r_2 \frac{\mathfrak{M}'_{21}\mathfrak{M}_{12}}{\mathcal{L}'^2_2} \quad \text{et} \quad N'_1\omega$$

les autres quantités étant obtenues de façon évidente.

1° *Calcul et mesure de* $\mathfrak{M}'_{21}/\mathcal{L}'_2$. — Nous avons

$$\frac{\mathfrak{M}^2_{12}}{\mathcal{L}_2} = \mathcal{L}_1 - N_1, \qquad \frac{\mathfrak{M}'_{21}\mathfrak{M}_{12}}{\mathcal{L}'_2} = \mathcal{L}_1 - N'_1.$$

D'où

$$\frac{\mathfrak{M}'_{21}}{\mathcal{L}'_2} = \frac{\mathfrak{M}_{12}}{\mathcal{L}_2}\,\frac{\mathcal{L}_1 - N'_1}{\mathcal{L}_1 - N_1} = \frac{\mathfrak{M}_{12}}{\mathcal{L}_2}\,\frac{1 - \sigma\dfrac{N'_1}{N_1}}{1-\sigma},$$

σ étant le coefficient de dispersion du Moteur Schrage fonctionnant en asynchrone, $\mathfrak{M}_{12}/\mathcal{L}_2$ le rapport de transformation obtenu en alimentant le moteur par le stator, balais relevés. Ces deux quantités sont déterminées de façon classique. N'_1 et N_1 sont les inductances de fuites totales correspondant respectivement au fonctionnement envisagé et au fonctionnement asynchrone.

2° *Mesure de* $r_1 + r_2\,[(\mathfrak{M}'_{21}\mathfrak{M}_{12})/\mathcal{L}'^2_2]$ *et* $N'_1\omega$. — Nous ne séparons pas la mesure de ces deux quantités respectivement parties réelle et imaginaire de l'impédance de court-circuit. Nous avons en effet montré (²) qu'en disposant des capacités en parallèle sur le primaire d'une machine d'induction et en traçant la courbe de résonance de courants harmoniques nous pouvions déterminer ces deux impédances. Cette détermination, faite dans les conditions de de fonctionnement nominal du moteur, est particulièrement bien adaptée au moteur Schrage pour lequel r_1 et r_2 varient énormément avec la charge.

Fonctionnement.	Puissance absorbée (W).	IA.		cos φ.		Nt/mn.	
		Diag.	Exp.	Diag.	Exp.	Diag.	Exp.
Hypersynchrone..	1 280	17,5	17,5	0,209	0,209	1 305	1 305
	4 050	17,5	17,5	0,670	0,670	1 278	1 275
	8 170	25,5	25,8	0,930	0,923	1 240	1 250
	10 440	31,3	31,7	0,970	0,917	1 220	1 225
	12 050	36	36,2	0,985	0,972	1 205	1 210
Asynchrone......	1 000	16,2	16,2	0,175	0,175	982	982
	4 130	20,1	20,1	0,580	0,580	960	958
	6 760	25,9	25,9	0,741	0,741	930	932
	8 950	31,5	31,9	0,81	0,799	905	911
	10 520	36	36,4	0,84	0,82	885	898
Hyposynchrone...	1 020	15,9	15,9	0,175	0,175	690	690
	2 120	17,8	18	0,330	0,328	668	607
	4 380	23,2	24,1	0,520	0,500	613	637
	6 880	31	32,4	0,630	0,600	535	565

Nous avons vérifié la méthode proposée ci-dessus sur un moteur Schrage développant une puissance de 4 kW à 600 t/mn et de 10 kW à 1 200 t/mn, pour

trois positions de calage des balais déterminant des fonctionnement hyposynchrone, asynchrone et hypersynchrone. Les diagrammes correspondants sont représentés ci-dessus. Le tableau ci-contre montre la bonne concordance entre résultats théoriques et expérimentaux.

(*) Séance du 28 avril 1958.

(1) M. Teissié-Solier et Y. Sévely, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1525.

(2) M. Teissié-Solier et Y. Sévely, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 50.

LUMINESCENCE. — *Sur l'activation de l'iodure de cadmium par l'iodure de plomb.* Note (*) de M. **Gabriel Monod-Herzen**, présentée par M. Eugène Darmois.

L'étude de la fluorescence en lumière de Wood de l'iodure de cadmium « pur » ou activé par de l'iodure de plomb a été faite aux environs de 20° C au moyen d'un spectrophotomètre enregistreur Lerès — avec l'aide de MM. Scoeller et Mercier. Les mesures ont été corrigées pour tenir compte de l'influence de la lame mince de verre couvrant la préparation. Les résultats obtenus sont représentés par les courbes de la figure 1 et peuvent se résumer par les trois points suivants :

A. L'iodure de cadmium utilisé (R. P.) non additionné d'iodure de plomb, est fluorescent : le rayonnement émis forme une bande unique, dissymétrique, s'étendant dans le domaine visible de 410 à 630 mμ, avec un maximum pour 490 mμ (courbe 0).

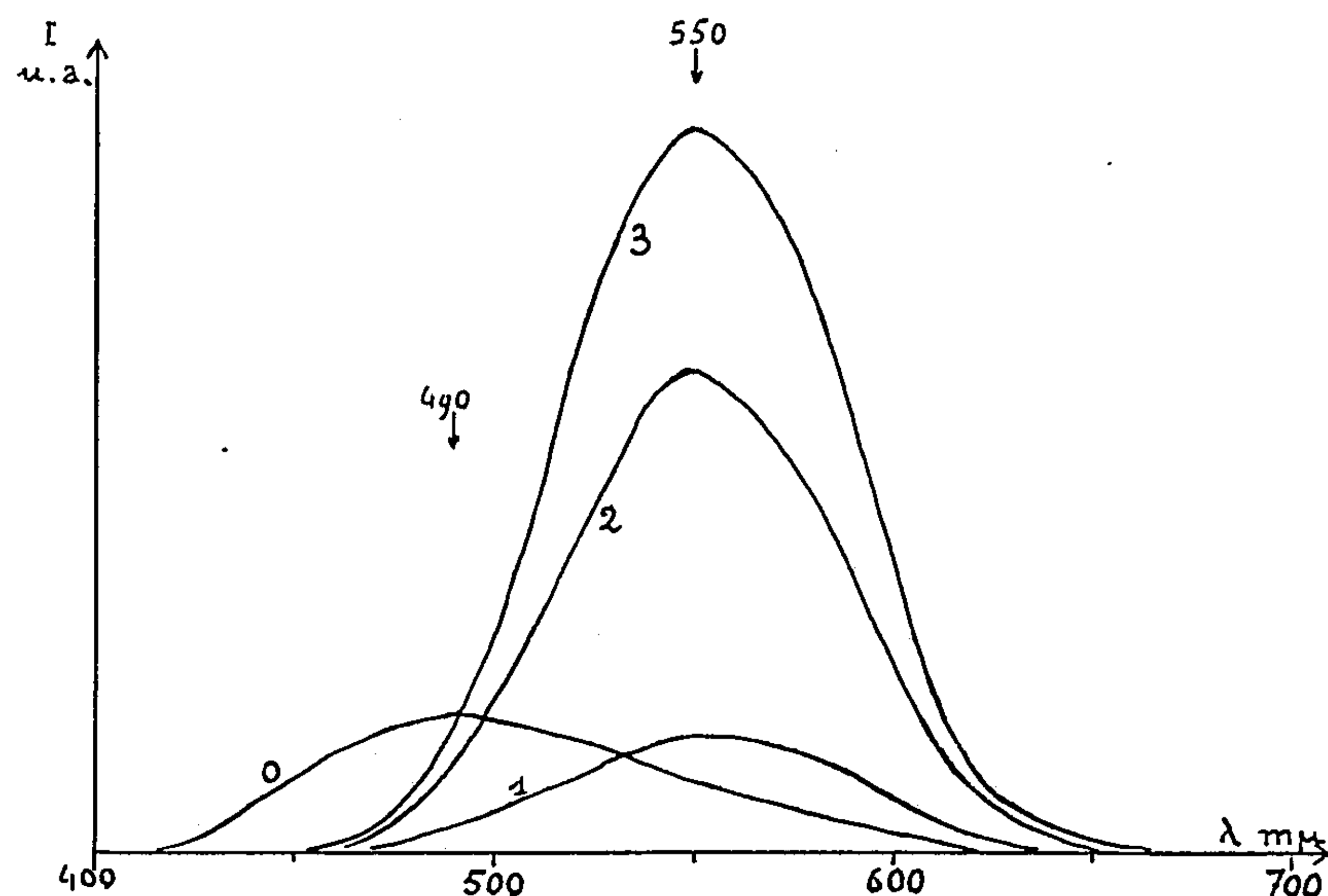
B. L'introduction d'iodure de plomb dans les cristaux produit un déplacement du maximum de 490 à 550 mμ et une augmentation de la luminescence : celle-ci est multipliée par neuf pour une concentration d'activateur de l'ordre de 10^{-4} (1).

C. L'augmentation de la concentration de l'activateur jusqu'à 100 fois sa valeur première est sans action sur la longueur d'onde du maximum mais produit une forte augmentation de la luminescence sans qu'un optimum puisse être décelé.

Concentrations	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}
Intensités	1	20	30

Dans la mesure où l'on peut considérer que la luminescence du sel non activé est due à l'iodure de cadmium lui-même, on doit lui chercher une origine dans des défauts physiques du réseau cristallin, par analogie avec celle des spectres d'Ewles-Kröger des corps luminescents conventionnels. Ces défauts se seraient formés spontanément pendant la cristallisation et par l'action des vibrations thermiques du cristal déjà formé (2). Cette hypothèse est renforcée par l'analyse spectrographique herzienne de moyenne

fréquence ($10^2 \leqq \nu \leqq 10^6$) qui révèle une conductibilité appréciable du sel sec. L'iodure de plomb est dans le même cas et possède également une fluorescence dans le visible ([3]), mais son spectre d'émission paraît plus compliqué que celui de l'iodure de cadmium.



En ordonnées : Intensités lumineuses en unités arbitraires.
En abscisses : Longueurs d'onde émises en millimicrons.
Les ordonnées de la courbe 0 ont été multipliées par 50, celles de la courbe 1, par 5.

0 : Iodure de cadmium non activé;
1 : » plus 10^{-4} d'iodure de plomb;
2 : » » 10^{-3} »
3 : » » 10^{-2} »

L'isomorphisme des deux iodures permet de croire qu'aux faibles concentrations en iodure de plomb, tout au moins, ils forment des cristaux mixtes ([4]). On peut alors considérer ceux-ci comme des cristaux d'iodure de cadmium où des ions Pb^{++} remplacent certains ions Cd^{++} : on comprend que l'augmentation de masse qui en résulte pour certains points du réseau tende à diminuer la fréquence de ses vibrations; mais la différence de complication des spectres de luminescence des deux iodures laisse prévoir l'action supplémentaire d'un mécanisme plus compliqué.

Celui-ci se manifeste également par l'absence d'un optimum de concentration malgré des variations de la distance moyenne des centres luminogènes allant jusqu'à une réduction au cinquième de sa valeur initiale : ces centres sont donc protégés contre la désactivation induite et l'on peut y voir le fait d'un édifice moléculaire suffisamment stable pour renforcer, surtout dans le cas des fortes concentrations, l'hypothèse de la formation d'un ion complexe ([5]).

(*) Séance du 28 avril 1958.

(1) Nous ne donnons que l'ordre de grandeur des concentrations, seules nécessaires ici, pour des raisons exposées dans la Note de G. Monod-Herzen et N. C. Tu, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2247.

(2) Mme M. et M. R. Freymann, *J. Phys. Rad.*, 14, 1953, p. 203.

(3) S. Nikitine et G. Perny, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 1017.

(4) G. Monod-Herzen, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2830.

(5) *Loc. cit.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le calcul des constantes du potentiel de forces de Lennard-Jones*. Note de MM. **René Gibert** et **André Dognin**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Dans ce qui suit nous admettons qu'il existe, entre deux molécules gazeuses, un force dérivant du potentiel $\varphi(r)$ de Lennard-Jones :

$$\varphi(r) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right]. \tag{1}$$

Nous nous proposons de déterminer σ et ε (ou ε/k : k étant la constante de Boltzmann), à partir des valeurs expérimentales des viscosités des gaz purs (1), (2), (3).

En première approximation la théorie cinétique donne (4) :

$$\mu = 266,93.10^{-7}\frac{\sqrt{MT}}{\sigma^2\Omega^{(2,2)*}(T^*)} \tag{2}$$

avec :

μ, viscosité en poises;

M, masse moléculaire;

T, température absolue en degrés Kelvin;

σ, diamètre de collision en Å;

T^*, température réduite, avec $T^* = kT/\varepsilon$;

$\Omega^{(2,2)*}(T^*)$, intégrale de collision dont les valeurs sont données par J. O. Hirschfelder (5).

Nous pouvons noter que la formule (2) n'est qu'une première approximation. Si l'on s'arrêtait à la troisième approximation (ce qu'on fait généralement dans les calculs) on aurait l'équation

$$\mu = 266,93.10^{-7}\frac{\sqrt{MT}}{\sigma^2\Omega^{(2,2)*}(T^*)}f_\mu^{(3)}(T^*). \tag{3}$$

Mais la fonction $f_\mu^{(3)}(T^*)$ est égale à 1 avec une erreur maximum de 8 ‰ : cette différence étant de l'ordre des erreurs expérimentales, nous conserverons la formule (2) dans nos calculs.

Ceci posé, on remarque facilement, à partir des valeurs numériques de

$\Omega^{(2,2)\star}(T^\star)$, que cette fonction peut se mettre sous la forme suivante :

(4) $$\Omega^{(2,2)\star}(T^\star) = 0,7630 + \frac{0,8218}{T^\star} \quad \text{pour} \quad 0,9 \leqq T^\star \leqq 5.$$

L'erreur qu'on commet en admettant cette relation linéaire est au maximum de 3 °/₀₀ dans l'intervalle de température réduite indiqué.

Les formules (2) et (4) nous donnent immédiatement pour un gaz déterminé

(5) $$\sigma^2\left(0,7630 + \frac{0,8218}{T^\star}\right) = K\frac{\sqrt{T}}{\mu}.$$

où K est une constante.

Si l'on construit, en fonction de $1/T$, la courbe $y = K\sqrt{T}/\mu$ à partir des valeurs expérimentales de μ, on constate que ces courbes présentent bien une partie linéaire d'équation $y = a + b/T$; ce segment de droite correspond d'ailleurs à la formule de Sutherland.

On a donc

(6) $$\sigma^2\left(0,7630 + \frac{0,8218}{T^\star}\right) = a + \frac{b}{T}, \quad \text{pour} \quad 0,9 \leqq T^\star \leqq 5.$$

Connaissant a et b, que nous avons calculés par la méthode des moindres carrés, on en tire immédiatement σ et ε/k.

Nous avons fait le calcul pour le néon, l'argon, l'oxygène, l'azote, l'air, l'oxyde de carbone, le gaz carbonique et le méthane : les valeurs que nous avons trouvées sont réunies dans le tableau suivant :

Gaz.	σ (Å).	$\frac{\varepsilon}{k}$ (°K).	Gaz.	σ (Å).	$\frac{\varepsilon}{k}$ (°K).
Néon	2,80	37,1	Air	3,562	111,2
Argon	3,411	123,0	Oxyde de carbone...	3,690	89,5
Oxygène	3,435	112,6	Gaz carbonique.....	4,020	186,4
Azote	3,641	97,5	Méthane	3,782	145,0

Nous nous sommes servis des valeurs ainsi trouvées dans le but de recalculer, à l'aide de la formule (2), les viscosités de l'oxygène et du méthane. Nous avons comparé ces nombres avec les valeurs expérimentales. Les erreurs quadratiques moyennes obtenues, d'une part dans l'intervalle $0,9 \leqq T^\star \leqq 5$, d'autre part pour toutes les mesures expérimentales sont les suivantes : dans le cas du méthane : 0,59 et 1,10 %, et dans le cas de l'oxygène : 0,20 et 0,90 %.

Nous avons fait le même calcul, à l'aide de l'équation (3), pour les deux couples de valeurs de σ et ε/k données par J. O. Hirschfelder ([6]) et calculées, par la formule (3), à partir de deux viscosités. Les erreurs quadratiques moyennes sont dans le cas du méthane :

pour $\sigma = 3,796$ Å et $\varepsilon/k = 144$° K : 0,68 et 1,26 % ;

pour $\sigma = 3,882$ Å et $\varepsilon/k = 137$° K : 3,18 et 3,38 %,

et dans le cas de l'oxygène :

pour $\sigma = 3,433$ Å et $\varepsilon/k = 113°$ K : 0,40 et 1,29 % ;
pour $\sigma = 3,541$ Å et $\varepsilon/k = 88°$ K : 3,23 et 2,59 %.

On voit donc que les valeurs que nous avons employées donnent une meilleure précision, qui peut dépasser celle des résultats expérimentaux aux extrémités de l'intervalle, là où les mesures deviennent délicates. De plus, tenant compte de tous les résultats expérimentaux situés dans l'intervalle de linéarité, notre méthode exclut tout choix arbitraire de deux viscosités.

(1) LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Phys. Chem. Tab.*, 5 Auflage, **1**, **2**, **3**, Ergänzungsband.
(2) H.-L. JOHNSTON et E. R. GRILLY, *J. Phys. Chem.*, **46**, 1942, p. 948.
(3) H.-L. JOHNSTON et K. E. MC CLOSKEY, *J. Phys. Chem.*, **44**, 1940, p. 1038.
(4) J. O. HIRSCHFELDER, C. F. CURTISS et R. B. BIRD, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, J. Wiley and Sons, N. Y., 1954, Chap. 8.
(5) *Ibid.*, p. 1126.
(6) *Ibid.*, p. 1111.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le point de fusion et les forces intermoléculaires.* Note de M. **STEFAN POPOVICI** et Mlle **MARIANA POP**, présentée par M. Eugène Darmois.

Dans une Note antérieure (1) nous proposons une règle empirique permettant de comparer les forces intermoléculaires dans les liquides à l'aide du rapport entre le point absolu d'ébullition et le poids moléculaire de différentes substances.

Si l'on substitue le point absolu d'ébullition par le point absolu de fusion, cette règle nous donne des indications sur la grandeur des forces intermoléculaires dans les solides.

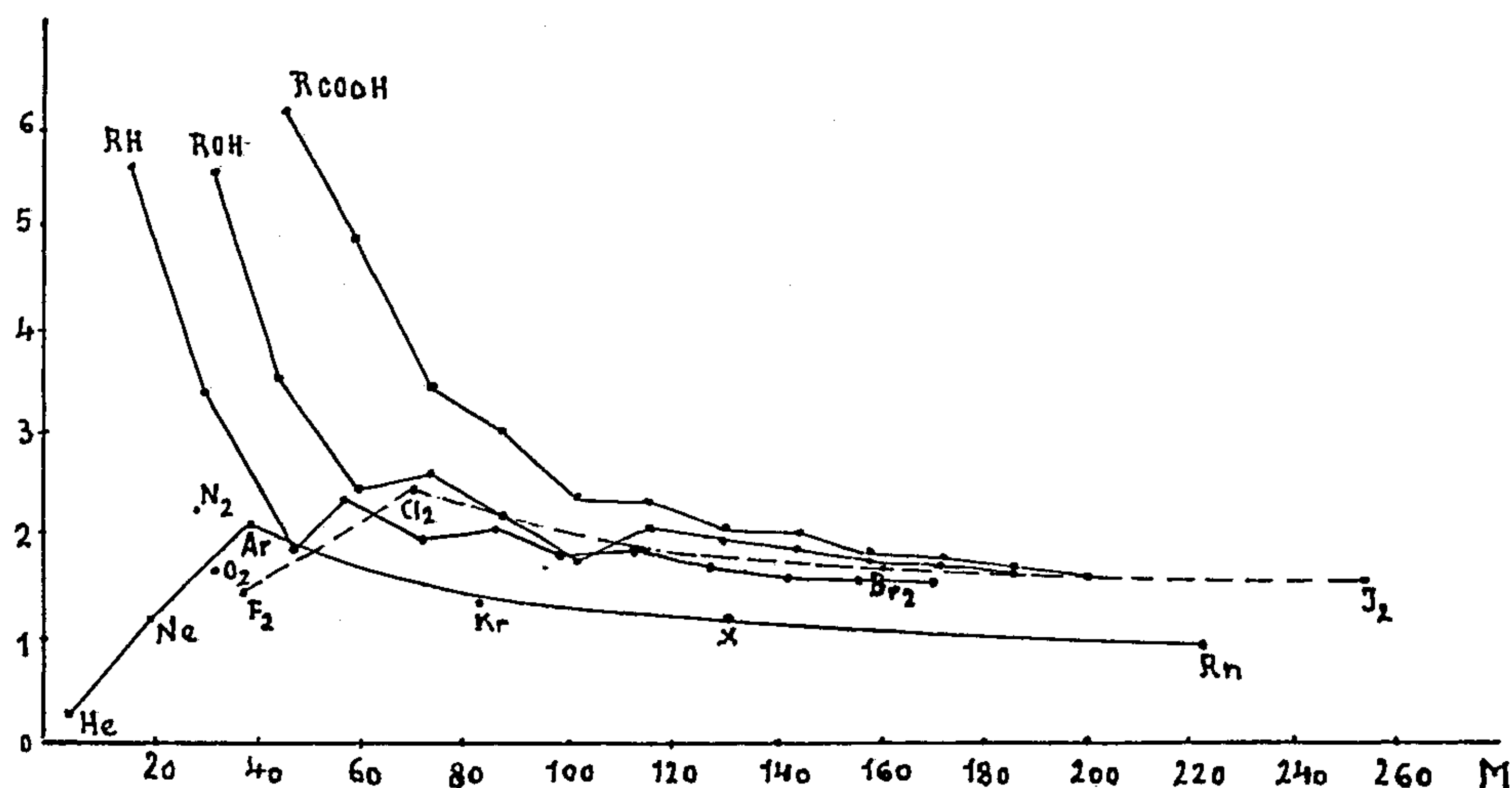
Substance.	He.	Ne.	Ar.	Kr.	X.	Rn.	F_2.	Cl_2.	Br_2.	I_2.	O_2.	N_2.
$\frac{T_f}{M}$	0,29	1,22	2,10	1,39	1,23	0,91	1,45	2,43	1,66	1,52	1,70	2,26

Substance...		C_1.	C_2.	C_3.	C_4.	C_5.	C_6.	C_7.	C_8.	C_9.	C_{10}.	C_{11}.
RH.......	$\frac{T_f}{M}$	5,56	3,38	1,89	2,38	1,99	2,06	1,82	1,89	1,71	1,62	1,58
ROH.....	$\frac{T_f}{M}$	5,50	3,46	2,43	2,61	2,21	1,79	2,05	1,96	1,86	1,77	1,70
RCOOH...	$\frac{T_f}{M}$	6,12	4,83	3,42	3,01	2,34	2,34	2,03	2,00	1,81	1,77	1,63

Ces courbes sont tout à fait analogues à celles qu'on obtient si l'on représente la variation du rapport $T_{éb}/M$ en fonction du poids moléculaire. Les plus petites valeurs du rapport T_f/M apparaissent dans le groupe des gaz nobles. Ce rapport augmente de l'hélium à l'argon, et diminue de l'argon au radon.

Les valeurs particulièrement petites du rapport T_f/M dans le cas de l'hélium et du néon, c'est-à-dire les forces intermoléculaires très faibles

qui agissent entre les molécules de ces éléments sont la conséquence de leur structure électronique complète. L'augmentation du rapport T_f/M de l'hélium au néon est dû à l'accroissement du nombre des électrons, tandis que l'augmentation qui se produit entre le néon et l'argon est, en premier lieu, la conséquence de la structure électronique incomplète de l'argon (il y a 8 électrons au lieu de 18 au niveau de $n = 3$) et en second lieu la conséquence de l'accroissement du nombre des électrons. La baisse



du rapport de l'argon au radon indique l'affaiblissement progressif de l'accroissement des forces intermoléculaires avec le poids moléculaire. Étant donné que l'accroissement du nombre total des électrons et des lacunes électroniques de l'argon au radon n'implique pas une augmentation correspondante des forces intermoléculaires on est tenté d'admettre que celles-ci dépendent, en premier lieu, de la structure du dernier niveau électronique. L'analyse de la courbe correspondante des halogènes nous mène à la même conclusion.

Dans la série des paraffines et de leurs dérivés normaux monosubstitués on observe une baisse continue du rapport T_f/M en fonction du poids moléculaire tout à fait comme dans le cas des courbes exprimant la variation du rapport $T_{éb}/M$ en fonction du poids moléculaire. Il apparaît encore ici une périodicité connue depuis longtemps, d'après laquelle les points de fusion des termes impairs sont moins élevés tandis que ceux des termes pairs sont plus élevés. Si l'on tient compte de la structure en zigzag de la molécule de ces composés à l'état solide, on peut admettre que les forces intermoléculaires plus faibles — et par conséquent les températures de fusion moins élevées des termes impairs — sont la conséquence de l'interaction entre les groupes terminaux. L'augmentation de la distance entre

ces groupes a pour conséquence l'affaiblissement de ces interactions et, par la suite, une atténuation de la différence qui existe entre les termes pairs et impairs, comme il résulte des données expérimentales.

On peut donc conclure que la valeur des forces intermoléculaires est directement liée à la structure électronique des substances, spécialement de celle du dernier niveau, et de l'interaction entre divers groupes de la molécule qui détermine la forme de celle-ci.

(1) S. Popovici et M. Pop, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 195.

ÉLECTROCHIMIE. — *Mesures de la capacité de la double couche électrique dans l'eutectique* ClNa-ClK *anhydre fondu*. Note de M. **Richard Stein**, transmise par M. Jean-Lucien Andrieux.

L'auteur indique une méthode de mesure de la capacité différentielle de la double couche dans le mélange eutectique fondu ClNa-ClK. Les résultats confirment l'absence totale de solvatation dans ce milieu.

Nous nous sommes proposé de mesurer la capacité différentielle de la double couche électrique (d. c. é.) dans les sels anhydres fondus. Le mélange eutectique ClNa-ClK s'est montré idéal, puisqu'on sait qu'à l'état fondu, il est complètement ionisé sans la formation d'aucun complexe; sa densité et sa conductibilité électrique sont exactement connues (1). De plus, la seule électrode de référence qui soit réversible et reproductible dans les sels fondus, celle de Coriou (2), s'adapte bien à ce système.

Les expériences étaient réalisées à l'aide d'un pont à mesures d'impédance, classique pour les mesures de la capacité de la double couche. Toutefois, nous avons remplacé l'électrode à gouttes de mercure par une microélectrode en platine scellée dans la silice, tandis que l'électrode de référence habituelle au calomel était remplacée par l'électrode à Ag/ClAg.

La capacité mesurée comprenait l'ensemble de capacités de la microélectrode et du creuset de platine qui servait de seconde électrode impolarisable et qui contenait le bain fondu; cette capacité résultante est peu différente de celle de la microélectrode.

Le dispositif ainsi constitué était placé dans un four balayé par un courant d'argon purifié.

Les premières mesures de la capacité différentielle ont été effectuées en utilisant les sels purs du commerce fondus directement dans le creuset en platine. La courbe de la figure 1 représente un exemple de la capacité C_T^d lue au pont de mesures d'impédance (980 Hz) dans le cas où les sels n'ont subi aucun traitement préalable. La forme non-symétrique de cette courbe serait due à des traces d'impuretés restant dans le bain fondu.

En effet, nous savons qu'il existe toujours de l'eau adsorbée par les sels et que cette eau provoquerait lors de la fusion une hydrolyse selon ([3]),



$$Cl^{-} + H_2O \;=\; HCl + OH^{-}.$$

Afin de nous assurer qu'il ne restait aucune impureté dans le bain fondu, nous avons adopté le processus de purification suivant : après broyage et tamisage (Tyler 32) les chlorures ClNa et ClK de qualité commerciale sont séchés d'abord à 120° C pendant une semaine, puis sous vide poussé à 600° C.

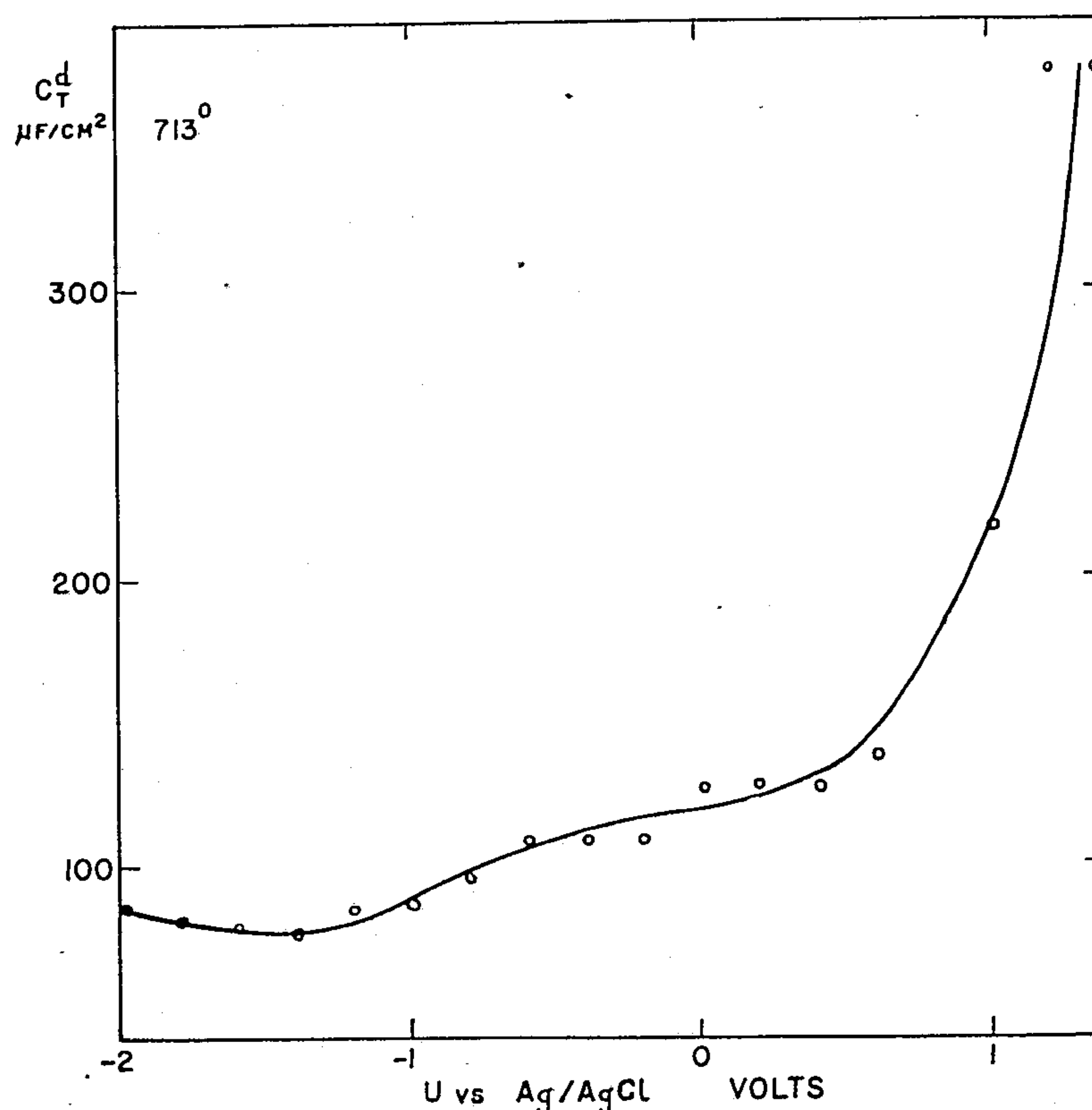


Fig. 1. — Capacité dans ClNa-ClK impur.

La purification est achevée par électrolyse à 850° C en atmosphère d'argon dans un creuset en platine servant d'anode; la cathode est une tige de molybdène. L'intensité initiale d'électrolyse est d'environ 100 μA et la tension est maintenue constante jusqu'à ce que l'intensité s'annule, preuve de l'élimination totale de toute impureté. La cathode est retirée, puis la capacité C_T^d est mesurée en maintenant l'atmosphère d'argon purifié.

La figure 2 représente la capacité C_T^d mesurée après que le bain ait subi le traitement décrit ci-dessus. On y notera la forme caractéristique d'une parabole symétrique par rapport au maximum d'électrocapillarité (m. é. c.).

La valeur maxima de capacité correspondant au m. é. c. est environ 20 fois supérieure à celle qu'on trouve dans le cas des solutions aqueuses normales qui est de l'ordre de 20 μF/cm² (⁴). Nous expliquons cette différence par le manque total d'atmosphère solvatatrice dans le bain fondu.

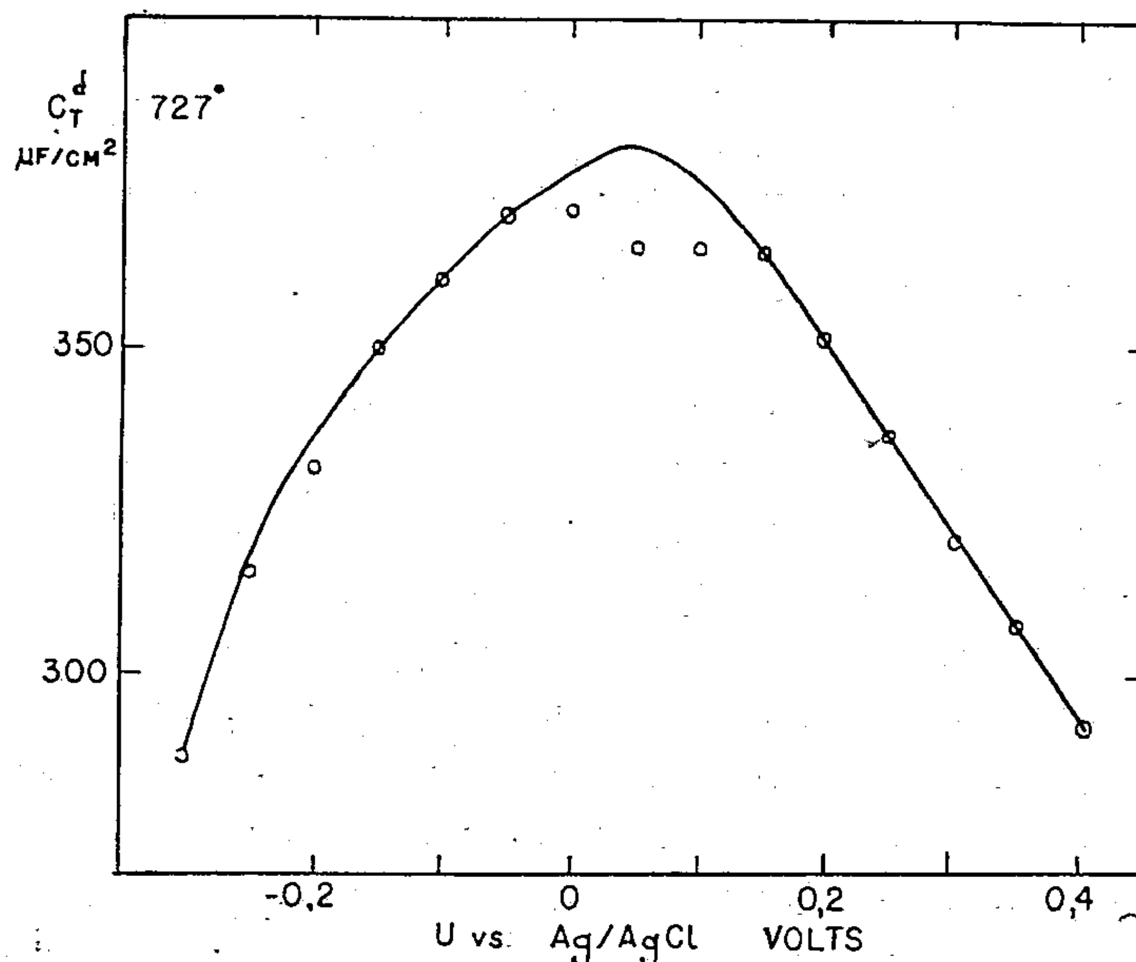


Fig. 2. — Capacité dans ClNa-ClK pur.

Si ce dernier est effectivement constitué par les ions simples, le rayon ionique moyen calculé en partant de la densité serait d'environ 1,5 Å, cependant dans les solutions aqueuses on trouve un rayon ionique pour Na^+ de 4,5 Å. En conséquence, le nombre des charges par centimètre carré se voit augmenté par un rapport de neuf fois, tandis que la distance qui sépare la surface métallique et le premier plan des charges se trouve abaissée à un tiers de la valeur qu'elle a dans les solutions aqueuses. La capacité dans le bain fondu sera donc augmentée dans le rapport $9 \times 3 = 27$.

La variation de la capacité C_T^d avec la tension de polarisation serait due à des effets de saturation diélectrique et d'adsorption spécifique. Bien que ces deux phénomènes ne soient pas encore connus dans le cas de sels fondus nous espérons pouvoir expliquer quantitativement ces deux effets.

(¹) E. R. Van Artsdalen et I. S. Yaffe, *J. Phys. Chem.*, 59, 1955, p. 118.
(²) H. Coriou, J. Dirian et J. Hure, *J. Chim. phys.*, 52, 1955, p. 479.
(³) H. J. Gardner, C. T. Brown et G. J. Janz, *J. Phys. Chem.*, 60, 1956, p. 1458.
(⁴) W. D. Robertson, *J. Electrochem. Soc.*, 100, 1953, p. 194.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Mesure de l'énergie d'activation de l'autodiffusion intergranulaire du fer en phase α à l'aide des traceurs radioactifs.* Note (*) de MM. **Claude Leymonie, Paul Lacombe** et **César Libanati**, présentée par M. Georges Chaudron.

La mesure de la pénétration du fer radioactif dans les joints de grains du fer cubique centré à basse température permet, par application de la théorie de Fisher, d'évaluer l'énergie d'activation du phénomène d'autodiffusion intergranulaire à 45 k cal/at-g. Cette valeur peut être comparée aux mesures de l'énergie d'activation du frittage de poudres de fer en phase α.

L'autodiffusion dans les joints de grains n'a pu être étudiée quantitativement qu'en les assimilant à des bandes de largeur constante, δ, parallèles à la direction de diffusion. Fisher ([1]) et Whipple ([2]) ont donné à ce problème des solutions formellement très différentes. Mais à basse température et à grande distance de la surface de dépôt, les résultats donnés par les deux expressions sont équivalentes ([3]), ([4]). La formule de Fisher est la plus utilisée parce que plus simple. On suppose que les atomes radioactifs pénètrent dans le joint puis diffusent normalement aux parois du joint dans le volume des cristaux. Cet « élargissement » du joint rend les mesures possibles. Si la concentration en atomes radioactifs dans le dépôt reste constante (c_0), la concentration à la distance y du dépôt et à la distance x du joint est donnée par :

$$c = c_0 \exp(-\alpha y) \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{D_v t}} \tag{1}$$

avec

$$\alpha = \frac{2^{\frac{1}{2}}}{(\pi D_v t)^{\frac{1}{4}}} \left(\frac{D_v}{D_j \delta}\right)^{\frac{1}{2}}, \tag{2}$$

t étant le temps de recuit, D_v et D_j les coefficients de diffusion en volume et dans les joints.

La concentration totale à la distance y du dépôt est donc égale à

$$c = K_1 c_0 \exp(-\alpha y),$$

K_1 tenant compte de l'intégration de $\operatorname{erfc}(x/2\sqrt{D_v t})$ sur toute la largeur de l'échantillon.

Pour n joints parallèles, et n'exerçant pas entre eux d'interactions, la concentration totale à la distance y est :

$$c = n K_1 c_0 \exp(-\alpha y) = K_2 c_0 \exp(-\alpha y). \tag{3}$$

Si l'on détermine la distance y_L à laquelle le rapport c/c_0 a une valeur donnée, la quantité αy_L est connue, ce qui permet de calculer D_j, si D_v est connu.

Cette méthode a été appliquée à l'hétérodiffusion ([5]) et à l'autodiffusion dans un joint unique de nickel ([4]); dans ce dernier cas, y_L était déterminée par autoradiographie de haute résolution.

Nous avons utilisé les techniques de comptage plus simples d'emploi et plus reproductibles. Si l'on abrase une épaisseur y_L de métal après diffusion, et si l'on mesure l'activité restante de l'échantillon, I, on montre facilement que

$$\frac{I}{I_0} = \frac{1}{\alpha + \mu} \exp(-\alpha y_L), \qquad (4)$$

I_0 étant l'activité initiale et μ le coefficient d'absorption des rayonnements, si la loi de Lambert est suivie. Si $I/I_0 =$ cte, et si α varie peu, on retrouve $\alpha y_L =$ cte; d'où, en reportant dans (2)

$$\frac{y_L^2}{\sqrt{t}} = K_3 \exp\left[-\frac{1}{RT}\left(Q_j - \frac{Q_v}{2}\right)\right], \qquad (5)$$

Q_v et Q_j étant les énergies d'activation en volume dans les joints.

Nous avons appliqué cette méthode à l'étude de l'autodiffusion intergranulaire dans le fer α. La formule (5) implique un certain nombre d'hypothèses.

1° Nous avons effectué nos essais à très basse température (entre 561° C et 719° C) pour que la diffusion intergranulaire soit préférentielle ([6]);

2° La concentration c_0 doit rester constante à l'interface. Après trois jours de recuit, on retrouve en surface 80 % de l'activité à 678° C, 90 % à 578° C. L'approximation est donc satisfaisante;

3° Nous avons utilisé un mélange des isotopes ^{55}Fe (émetteur X) et ^{59}Fe (émetteur β et γ) déposé par électrolyse ([6]). Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un compteur Geiger pour rayons β. Une épaisseur de fer de 80 μ arrête pratiquement tous les rayons β. Pour des épaisseurs plus faibles, l'absorption est pratiquement exponentielle. Les mesures ont été effectuées en mesurant l'activité β uniquement (mesure de l'activité totale et déduction de l'intensité transmise par un filtre de fer de 90 μ);

4° La pénétration dans les joints variant avec la désorientation des cristaux ([6]), nous avons choisi un rapport I/I_0 très faible (0,15 %) pour ne mesurer que les effets à grande distance du dépôt;

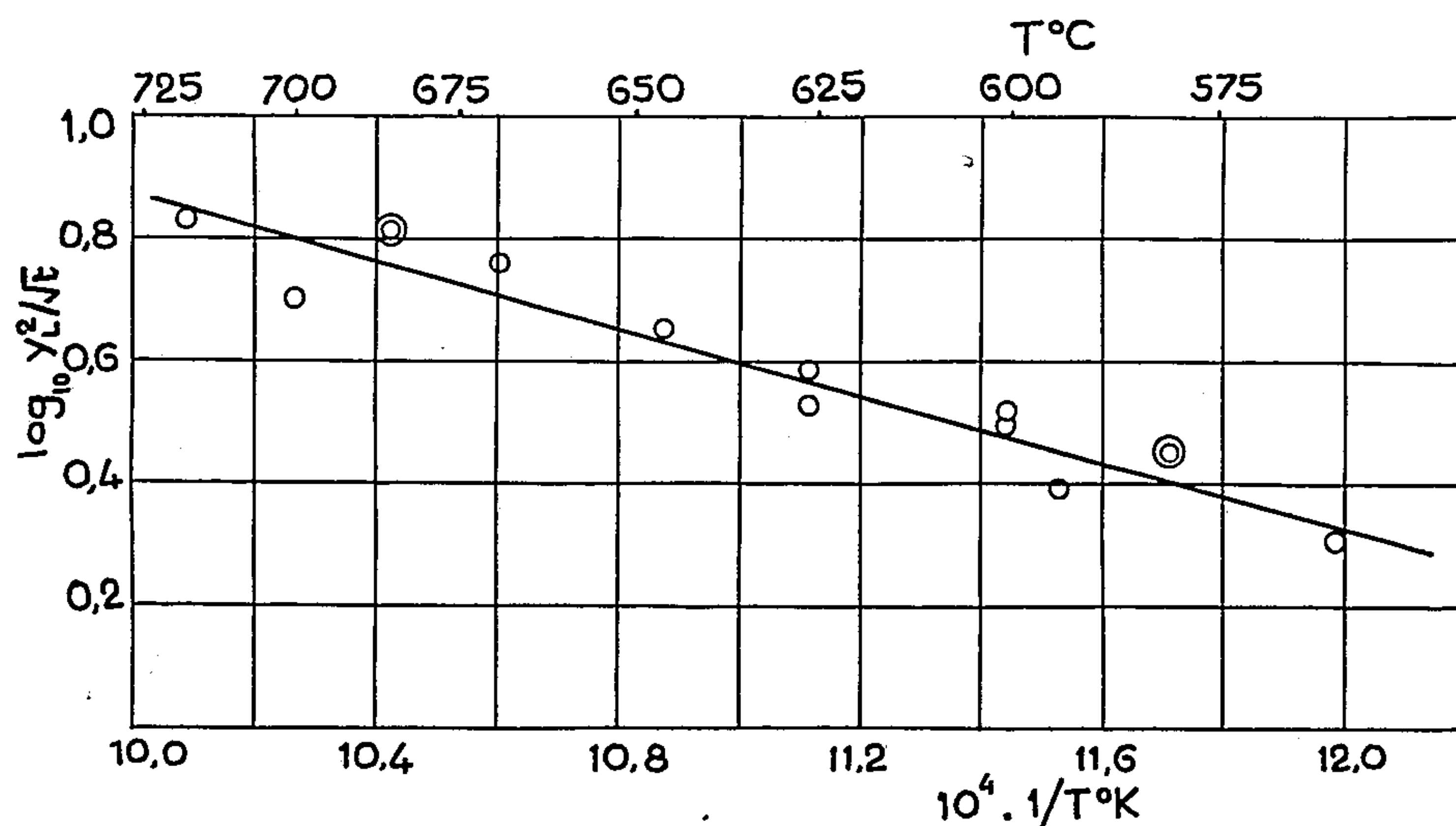
5° Nous avons choisi un métal à grain suffisamment fin (100 μ) pour que statistiquement la proportion de joints perpendiculaires au dépôt et de forte désorientation soit la même d'un échantillon à l'autre. Le diamètre moyen étant nettement supérieur à la distance y_L (entre 35 et 58 μ pour $t \sim 2{,}5.10^5$ s), on peut négliger les interactions. Q_v et Q_j doivent être déterminés sur le même métal; nous avons donc utilisé le fer Armco de pureté 99,7 % qui nous avait seul permis de préparer des monocristaux nécessaires à la mesure de Q_v ([7]). Après dépôt et recuit, les échantillons sont découpés à la scie de manière à supprimer l'influence de la diffusion superficielle. Les abrasions s'effectuent

sous un courant d'eau à l'aide de papiers très fins. Les épaisseurs enlevées sont déterminées par pesée. La courbe $I/I_0 = f(y)$ permet de déterminer y_L correspondant à $I/I_0 = 0,15$ %.

Les résultats ont permis de tracer la courbe (*fig.* 1) de $\log y_L^2/\sqrt{t} = f(1/T)$, y_L étant exprimé en microns et t en s. La méthode des moindres carrés donne $[Q_j - (Q_v/2)] = 13$ k cal/at-g. Q_v étant égal à 64 k cal/at-g, on a :

$$Q_j = 45 \text{ kcal/at-g.}$$

Il est intéressant de la comparer à la détermination par Cizeron ([8]) de l'énergie d'activation de la fin du frittage de poudres de fer ex-carbonyle. Si le



frittage est précédé d'une compression de 3 T/cm², on trouve 35 kcal/at-g, et 39 kcal/at-g si la pré-compression est de 6 T/cm². Il est normal que, pour un métal compact, nous trouvions une valeur un peu plus grande. Néanmoins, le fer utilisé dans les expériences de frittage a une pureté supérieure à celui que nous avons utilisé (99,9 contre 99,7 %). Certaines impuretés ayant tendance à se rassembler dans les joints de grains, il est possible que ce facteur doive également être pris en considération. Il semble cependant que la mesure directe de Q_j permet de justifier l'interprétation de la fin du frittage par l'intervention des joints de grains.

(*) Séance du 28 avril 1958.

(1) J. C. Fisher, *Journ. Appl. Phys.*, 22, 1951, p. 74.

(2) R. T. P. Whipple, *Phil. Mag.*, 45, 1954, p. 1225.

(3) S. Yukawa et M. J. Sinnott, *Trans. A. I. M. E.*, 203, 1955, p. 996.

(4) W. R. Upthegrove et M. J. Sinnott, *Trans. A. S. M.* 50, 1958, (sous presse).

(5) M. R. Achter et R. Smoluchowski, *Journ. Appl. Phys.*, 22, 1951, p. 1260; R. Flanagan et R. Smoluchowski, *Journ. Appl. Phys.*, 23, 1952, p. 785.

(6) C. LEYMONIE et P. LACOMBE, *Rev. Mét.*, 54, 1957, p. 653.
(7) C. LEYMONIE, P. LACOMBE et C. LIBANATI, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1922.
(8) G. CIZERON, *Thèse*, Paris, 1957.

(*Centre de Recherches Métallurgiques de l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris.*)

MÉTALLURGIE. — *Sur une estimation du diagramme d'enthalpie libre du système ternaire* Fe-Mn-Si *à* 1600°K. Note de M. ÉTIENNE BONNIER, présentée par M. Jean-Lucien Andrieux.

Les diagrammes de phases binaires et ternaire du système Fe-Mn-Si ont servi de base expérimentale à une estimation des courbes d'activité des constituants, fondée sur les relations de phases, sur certains caractères de « régularité » des solutions et sur la loi de Gibbs-Duhem.

Les données thermodynamiques connues concernent uniquement les systèmes Fe-Si et Fe-Mn (1). Pour les frontières binaires Mn-Si et MnSi-FeSi et pour l'ensemble du domaine liquide ternaire à 1600°K, nous avons eu recours à l'estimation en utilisant les diagrammes d'équilibre de phases établis par Vogel et Bedarff (2) et revus par Jänecke (3).

Le fer et le manganèse, dont les dimensions atomiques sont très voisines, ont pour le silicium une affinité importante et du même ordre de grandeur; par contre il n'y a pas d'interaction notable entre eux. La similitude de comportement de ces deux éléments, dans les solutions ternaires Fe-Mn-Si, permet de baser une estimation des enthalpies libres de mélange sur la conservation du caractère « régulier » des solutions binaires dans le domaine ternaire qui implique la condition $RT \operatorname{Log} \gamma_{((Si))} = \mathrm{Cte}$ (4).

On établit d'abord (5) les diagrammes d'enthalpie libre de mélange des systèmes binaires limites Mn-Si et MnSi-FeSi; ceux-ci sont portés en rabattement sur la figure 1 qui par ailleurs représente la section isotherme à 1600° K du diagramme de phases.

Le calcul dans le domaine de compositions ternaires est ensuite conduit de la façon suivante :

— Le long de la ligne BF, les activités de Si et Fe dans le liquide sont constantes et peuvent être calculées sur le diagramme binaire au point B : $a^{1600}_{((Si))_{\overline{BF}}} = 3.10^{-2}$, $a^{1600}_{((Fe))_{\overline{BF}}} = 0,20$.

— A 1 483°K au point H, FeSi constitue encore la phase primaire de cristallisation d'où les égalités $a^{1483}_{((Si))_H} = a^{1483}_{\langle\langle Si\rangle\rangle_G}$, $a^{1483}_{((Fe))_H} = a^{1483}_{\langle\langle Fe\rangle\rangle_G}$ qui permettent de calculer, en admettant la validité de la relation $RT \log \gamma = \mathrm{Cte}$ entre 1 483 et 1 600°K : $a^{1600}_{((Si))_H} = 1,5.10^{-2}$, $a^{1600}_{((Fe))_H} = 0,30$.

— A 1413°K le liquide représenté par le point m est en équilibre avec les deux phases mixtes o'' et ρ''; $a^{1413}_{\langle\langle Si\rangle\rangle_{o''}}$ pouvant être calculé, on déduit $a^{1600}_{((Si))_m} = 4,5.10^{-2}$.

— On estime de la même façon $a^{1600}_{((Si))_{o''}}$ et l'on observe qu'entre H et J, $a^{1600}_{((Si))_{\overline{HJ}}}$ varie sensiblement linéairement.

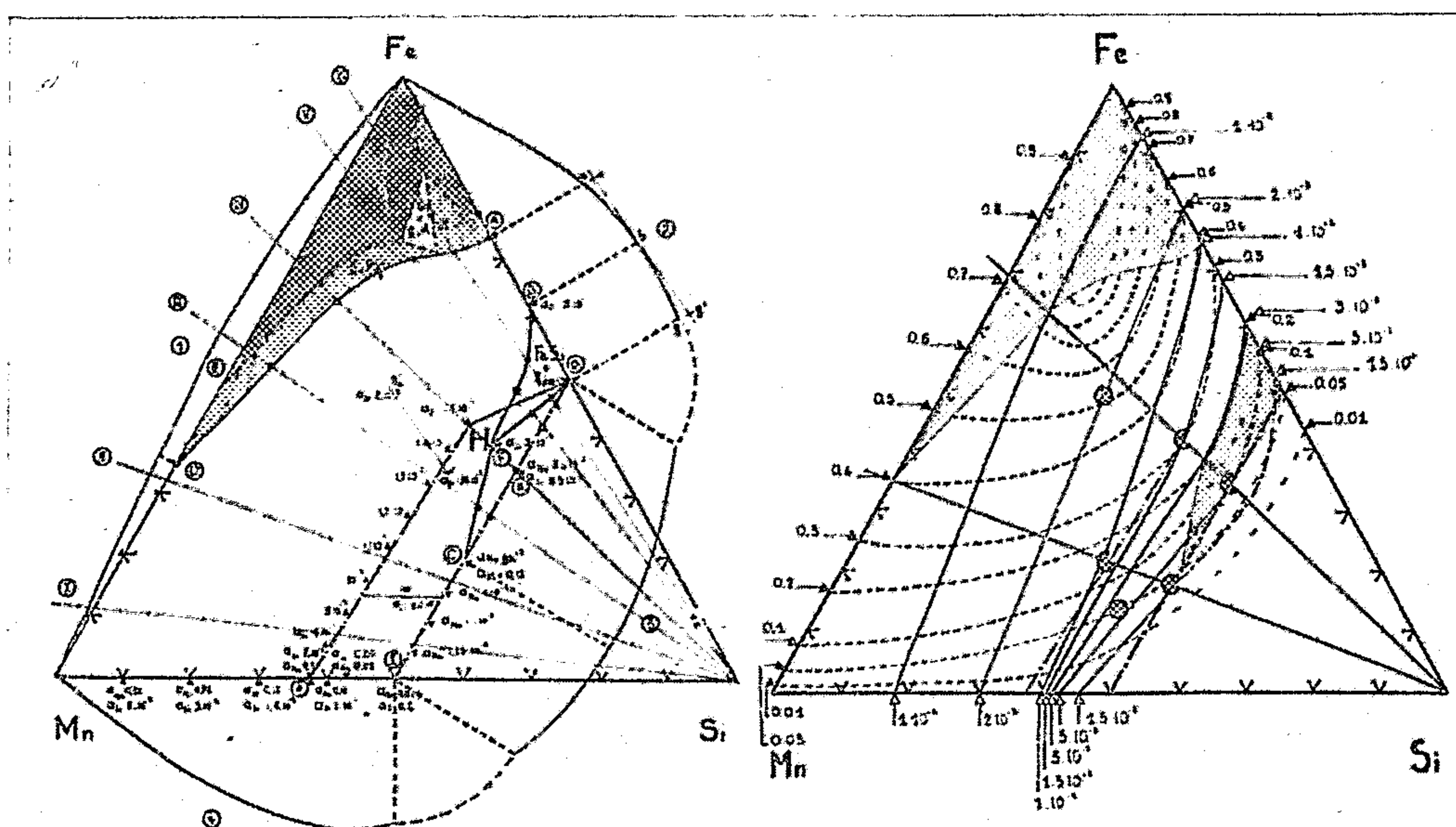


Fig. 1. Fig. 2.

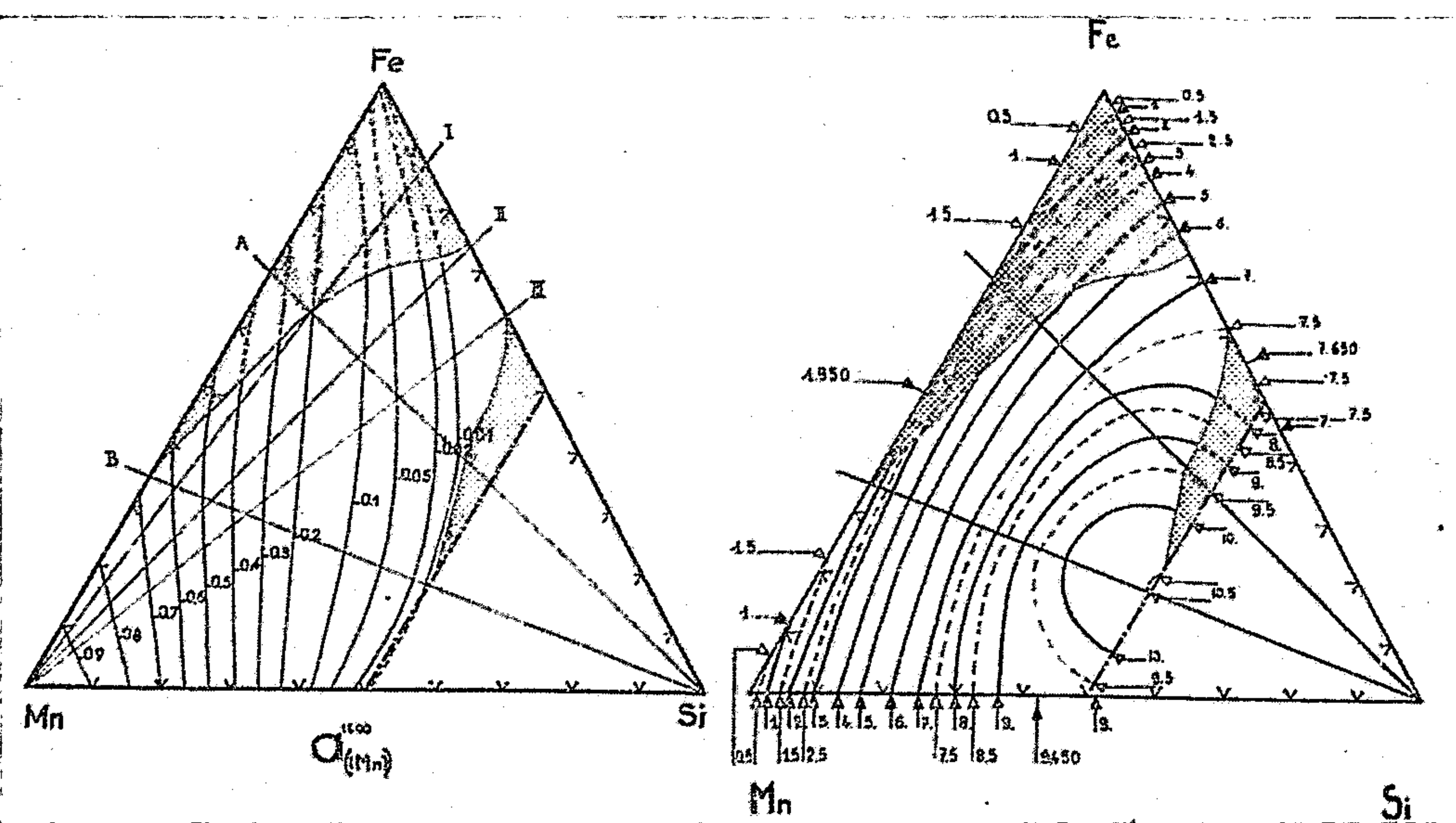


Fig. 3. Fig. 4.

— Déterminant par interpolation la valeur de $a^{1600}_{((Si))_{\omega'}}$, on calcule $a^{1600}_{((Si))_{\pi'_4}}$ d'après la relation d'équilibre existant à 1283°K entre les cristaux de composition ω' et le liquide de composition π'_4 : $a^{1600}_{((Si))_{\pi'_4}} = 2.10^{-3}$.

L'ensemble des valeurs obtenues pour les binaires, les segments BF, HG, HJ et les points isolés *m* et π'_4, permet de dresser le réseau des courbes représenté en traits pleins sur la figure 2.

Les activités de Fe (courbes en tirets de la figure 2) et Mn (*fig.* 3) sont ensuite calculées par intégration graphique de la loi de Gibbs-Duhem (6) (7) (8) appliquée aux sections quasibinaires A-Si et B-Si.

Les valeurs de l'enthalpie libre de mélange sont calculées de même et le calcul vérifié à l'aide des valeurs des activités des constituants en chaque point (*fig.* 4).

L'enthalpie libre de formation du composé ternaire $Fe_{12}Si_{11}Mn_5$ qui n'est probablement pas le seul composé stable à l'état solide est, dans les conditions physiques de notre calcul : $\Delta G_{(II)}^{1600} = -9400$ cal/at-g.

Compte tenu de l'imprécision des données concernant les systèmes binaires connus, on peut évaluer l'incertitude sur les valeurs de l'enthalpie libre intégrale à $\pm 5\%$.

(1) O. Kubachewski et J. A. Catteral, *Thermochemical Data of Alloys*, Butterworth-Springer, 1956.

(2) R. Vogel et H. Bedarff, *Archiv. Eisenhütt.*, 10, 1937, (12), p. 581-586.

(3) E. Jänecke et R. Vogel, *Archiv. Eisenhütt.*, 11, 1938, (8), p. 409-412.

(4) < >, ( ), [ ], solide, liquide, gaz pur; « », [[ ]], solide, liquide, gaz dans un mélange dont la composition est indiquée en indice.

(5) M. Rey, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 473 et 545.

(6) L. S. Darken et R. W. Gurry, *Physical Chemistry of Metals*, Mc Graw Hill, 1953.

(7) R. Schumann Jr., *Acta Metall.*, 3, 1955, p. 219-226.

(8) L. S. Darken, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 2909-2914.

CHIMIE DES COMPLEXES. — *Étude de la condensation des histidinates d'argent en milieu alcalin.* Note (*) de Mme **Suzanne Valladas-Dubois**, présentée par M. Paul Pascal.

Dans un précédent travail (1), j'ai mis en évidence, par des mesures physico-chimiques, différents complexes de l'histidine et de l'ion Ag^+ (2). Il m'a paru intéressant de reprendre ce sujet à cause de l'évolution, dans les mélanges alcalins d'histidine et de NO_3Ag, de plusieurs de leurs propriétés : augmentation de l'absorption lumineuse, de la viscosité, diminution de la conductivité, du pH, la vitesse d'évolution dépendant de la concentration et de l'alcalinité. Quand la concentration augmente, la viscosité croît très rapidement et l'on passe de solutions peu fluides à de véritables gels. D'autre part, un excès de sel neutre produit dans ces mélanges un phénomène de floculation, on obtient des masses blanches, élastiques, solubles dans l'eau, correspondant environ à 2 mol d'histidine pour 3 atomes d'argent.

Ces différentes observations conduisent à supposer la formation de complexes polymérisés. La cryoscopie en milieu salin n'a pu être utilisée pour les étudier, car même diluées, les solutions présentent une viscosité accrue, toutefois les mesures de pH, en fonction de la dilution, m'ont donné des indications. On effectue le titrage par la soude de différents mélanges histidine-$NO_3\,Ag$, à plusieurs dilutions. Si l'histidine est en excès, les courbes se confondent, il n'y a pas de condensation. Dans le cas contraire, des précipités se forment. Avec un mélange équimoléculaire, les courbes sont parallèles, régulièrement décalées en fonction de la dilution V; comme le confirment les mesures de pAg, ce mélange correspond aux proportions stœchiométriques de l'histidinate d'argent, décrit ultérieurement.

La méthode de Byé-Souchay ([3]), qui indique un phénomène de condensation, n'a pu être utilisée car l'aminoacide, par son groupe imidazole ([1]) dissimule déjà le métal en milieu neutre. Il m'a paru opportun de faire appel à la méthode de la surface potentiométrique ([4]) qui s'applique indépendamment du nombre d'équilibres s'établissant dans la solution; il suffit de connaître un état de référence simple du système. Dans le cas présent, c'est évidemment le milieu acide, obtenu en ajoutant un équivalent d'acide nitrique à l'histidine.

En posant :

N_0, nombre total de particules, en milieu acide, dans V litres de solution;

N, nombre total de particules à la fin de la réaction;

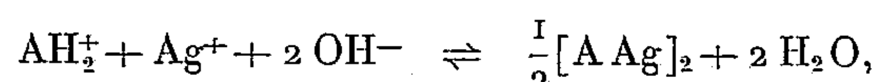
$\bar{x}$ (nombre d'équivalents de soude consommée) $= x + V.C_{H^+} - V.C_{OH^-}$;

$S = \int pH\,dx$;

la relation $N - N_0 = \partial S/\partial \log V$ permet de connaître N, d'où le degré de condensation cherché. Les mesures ont été effectuées 24 h après la préparation des mélanges correspondant aux différents points des courbes de titrage et maintenus à une force ionique constante et égale à 0,24 avec du nitrate de sodium.

L'histidine possède en plus de son groupe carboxyle une seconde fonction, rendue faiblement acide, en présence d'ions métalliques complexants : c'est le groupe imino du noyau imidazole. Les courbes de titrage (*fig.*) présentent une première inflexion M pour $\bar{x} = 2$ qui correspond à la salification du groupe carboxyle (le premier équivalent de soude neutralisant l'acide ajouté), puis une seconde N, au voisinage de $\bar{x} = 2,5$, où elles se confondent; la soude additionnée ultérieurement reste libre car les courbes redeviennent parallèles et sont caractérisées par $\Delta pH/\Delta \log V = -1$, toutefois aucune précipitation d'hydroxyde d'argent ne se produit, même avec un grand excès de soude, on observe seulement un accroissement de la viscosité de la solution. Dans les limites $\bar{x} = 0$ à $\bar{x} = 2$, la surface potentiométrique S correspond à une équation linéaire en log V, on a $\partial S/\partial \log V = -1,46$ ([5]), le nombre de particules passe donc de $N_0 = 2$, en milieu acide, à $N = 2 - 1,46 = 0,54$ au point M, la

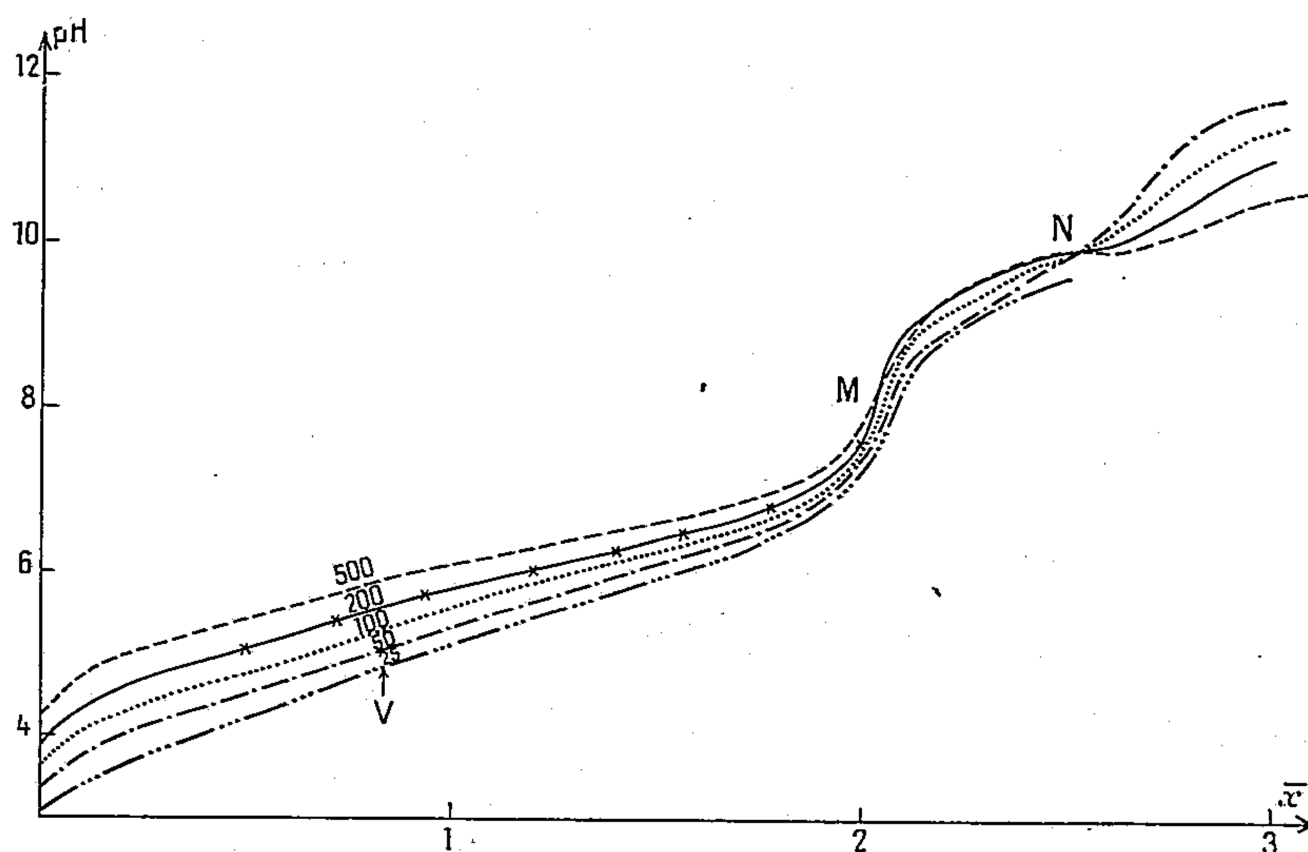
réaction de formation du complexe s'écrit :



$$AH_2^+ + Ag^+ + 2\,OH^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}[A\,Ag]_2 + 2\,H_2O,$$

l'histidinate d'argent est bicondensé.

A partir de $\overline{x} = 2$, la soude neutralise le groupe imino, les courbes de pH sont alors confondues quand la mesure est faite immédiatement, la polymérisation n'étant pas encore amorcée, mais elles s'écartent ensuite irrégu-



Titrage par la soude de 1 mol AH + 1 mol HNO_3 + 1 mol $AgNO_3$ dans V litres de solution.

lièrement [6]. Toutefois, la quantité de soude consommée est inférieure à celle théoriquement nécessaire pour neutraliser entièrement le groupe imino, ce qui peut s'expliquer par la formation d'un second complexe plus riche en argent, une partie de l'histidine étant alors libérée. En me basant sur l'existence du composé $[(C_6H_7O_2N_3)_2Ag_3]Na$ que j'ai pu isoler, j'ai supposé qu'il se formait en solution. Pour le mettre en évidence, j'ai repris le titrage, en fonction de la dilution, du mélange équimoléculaire correspondant au point M, en ajoutant 0,5 équiv de $AgNO_3$. Toutes les solutions précipitent, mais redeviennent limpides à partir de $\overline{x} = 3$, la soude ajoutée ultérieurement restant libre. La réaction de formation de ce complexe polynucléaire s'écrit :



$$[A\,Ag]_2 + Ag^+ + 2\,OH^- \rightleftharpoons [(A^{2-})_2Ag_3]^-.$$

Les deux complexes $[A\,Ag]_2$ et $[(A^{2-})_2Ag_3]^-$ ont été isolés.

Préparation des histidinates d'argent. — Dans un mélange [7] concentré de *dl* histidine et de $AgNO_3$, la salification par la soude du groupe carboxyle de l'acide aminé, produit la précipitation d'histidinate d'argent $C_6H_8O_2N_3Ag$, qui se dissout dans un excès de soude. D'autre part, les solutions alcalines et diluées laissent déposer avec le temps de belles aiguilles transparentes ; séchées

sur P_2O_5, elles correspondent au monohydrate de l'histidinate précédent. C'est un composé blanc, stable à la lumière, peu soluble dans l'eau. Le diagramme de Debye et Scherrer du monohydrate est constitué par de fines raies, caractéristiques d'un corps nouveau, qui se transforment en bandes dans l'histidinate plus amorphe, obtenu par précipitation. Une solution ($C = 5.10^{-3}$ M) a été titrée par HNO_3, elle donne une courbe (indiquée par des croix) qui coïncide avec celle déterminée précédemment à partir du mélange équimoléculaire de nitrate d'histidine et de nitrate d'argent, de même titre en acide aminé et en argent, ajusté à la même force ionique, l'origine de la première courbe (pH = 7,6), correspondant au point d'abscisse $\overline{x} = 2$ de celle du mélange. Les mélanges ([7]) de NO_3Ag et d'histidine, alcalinisé par 2 équiv. de soude, présentent une grande viscosité, en solution concentrée. L'éthanol y précipite le composé $[(C_6H_7O_2N_3)_2Ag_3]Na, 2H_2O$, lequel est blanc, stable à la lumière comme l'histidinate précédent, mais il s'en différencie par sa grande solubilité dans l'eau.

En résumé, les courbes de titrage mettent en évidence le dimère $[AAg]_2$ qui a été isolé. En milieu plus alcalin, se forme l'anion polynucléaire $[(A^{2-})_2Ag_3]^-$, susceptible de se polymériser; des solutions du sel correspondant, qui a été isolé, sont visqueuses et s'hydrolysent : l'accroissement de l'acidité pourrait s'expliquer par la perte de protons à partir du composé hydraté, les groupes OH^- formés servant de pont dans l'édifice du polymère.

(*) Séance du 28 avril 1958.

(1) S. VALLADAS-DUBOIS, *Bull. Soc. Chim.*, 6, 1954, p. 831.

(2) $|(AH)_2Ag|^+$, en milieu neutre, $|A_2Ag|^-$, AAg, $|AAg_2|^+$, aux pH alcalins (AH schématisant la molécule neutre d'histidine).

(3) P. SOUCHAY, *Bull. Soc. Chim.*, 16, 1949, p. 112.

(4) J. LEFEBVRE, *J. Chim.*, *Phys.*, 54, 1957, p. 553.

(5) $\overline{x}$ correspond à l'addition d'une base, la dérivée doit être changée de signe.

(6) La grande viscosité des solutions fausse les mesures de pH.

(7) $AgNO_3$ ne doit pas être en excès, enfin d'éviter la formation du composé insoluble $C_6H_7O_2N_3Ag_2$, H_2O, isolé par Hedin ([8]).

(8) S. G. HEDIN, *Z. Physiol. Chem.* 22, 1896, p. 194.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Indices de liaison et fréquences de vibration de valence du groupement carbonyle : cas des cétones « fulvéniques ».* Note (*) de M. **JEAN DESCHAMPS**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les indices de liaison $p_{C=O}$ (méthode des orbitales moléculaires combinaisons linéaires d'orbitales atomiques classique) de quelques cétones à cycle pentagonal non saturé ont été calculés. Les résultats spectroscopiques infrarouges concernant ces composés ont pu être interprétés d'une manière satisfaisante, à l'exception de l'« effet d'angle concave » ([1]).

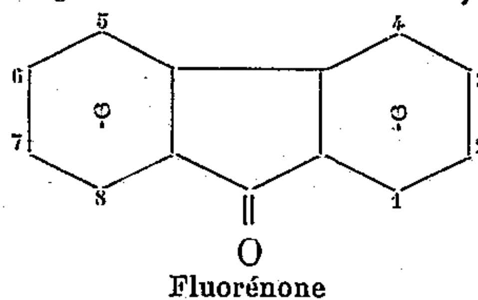
Dans un travail théorique d'ensemble sur le groupement carbonyle, Berthier, Pullman et Pontis ([2]) ont montré que la constante de force

— et, par conséquent, la fréquence de vibration de valence — pouvait être reliée à l'indice de liaison et à l'autopolarisabilité de la liaison C=O. Ils ont ainsi pu rendre compte des résultats expérimentaux pour une vingtaine de molécules comprenant huit *o*- ou *p*-quinones et trois cétones « fulvéniques ». Le terme dépendant de l'autopolarisabilité est relativement faible [2], et l'examen d'une soixantaine de *p*-quinones nous a permis de montrer que, dans cette série, les fréquences de vibration de valence du groupement carbonyle dépendaient linéairement, en première approximation, des indices de liaison $p_{C=O}$ [3].

Les fréquences expérimentales $\nu_{C=O}$ des cétones « fulvéniques » se différenciant très nettement de celles des *p*-quinones [1], [4], [5], [6], le calcul des indices de liaison $p_{C=O}$ de six composés de cette série a été entrepris.

Cette étude théorique des cétones « fulvéniques » a été effectuée par la méthode de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques classique, en utilisant les paramètres caractéristiques du C=O précédemment employés pour les *p*-quinones [3]. On trouvera dans le tableau I les valeurs des fréquences $\nu_{C=O}$ mesurées [1], ainsi que les indices de liaison. A titre de comparaison, les résultats concernant les quinones de squelette voisin sont inclus dans ce tableau.

Cétone « fulvénique ».	$p_{C=O}$.	$\nu_{C=O}$ [1] (cm^{-1}).	Quinone.	$p_{C=O}$ [3].	$\nu_{C=O}$ [3] (cm^{-1}).
I. Cyclopentadiénone.	0,911	1730 (*)	*p*-benzo-	0,880	1 669
II. Indone............	0,896	1 723 (*)	Naphto-1.4	0,882	1 674
III. Fluorénone........	0,893	1 720	Anthra-9.10	0,885	1 678
IV. Dibenzo-2.3, -6.7 fluorénone......	0,890	(1 716) (**)			
V. Dibenzo-3.4, -5.6 fluorénone......	0,897	1 717			
VI. Dibenzo-1.2, -7.8 fluorénone......	0,892	(1 709) (**)			



Fluorénone

(*) Valeurs estimées à partir des valeurs expérimentales de dérivés substitués [1].

(**) Les valeurs expérimentales font défaut. Les valeurs portées ici sont respectivement celles des isomères inférieurs : benzo-2.3 fluorénone et benzo-1.2 fluorénone. D'après les résultats d'ensemble obtenus pour cette série par Josien et Fuson [1], on peut s'attendre, pour les composés IV et VI, à des valeurs légèrement inférieures à celles portées dans ce tableau.

1. *Cas des cétones « fulvéniques » à chaîne linéaire de noyaux* (I, II, III, IV). — Comparés à ceux des quinones, les indices de liaison $p_{C=O}$ des cétones « fulvéniques » à chaîne linéaire de noyaux conduisent à prévoir, pour cette dernière série, des fréquences $\nu_{C=O}$ nettement plus élevées. En accord avec cette remarque, les fréquences expérimentales sont exceptionnellement hautes pour un groupement carbonyle conjugué. Il faut, d'autre part, observer qu'il n'a pas été tenu compte dans les calculs des tensions du cycle pentagonal qui provoquent généralement une augmentation des fréquences [7]; ces tensions sont d'ailleurs probablement plus importantes dans les cycles saturés que dans les cycles non saturés.

En outre, à l'inverse de ce qu'on obtient pour la série des *p*-quinones, les indices de liaison $p_{C=O}$ diminuent lorsque la taille de la molécule croît; on peut voir sur le tableau que la variation de la fréquence $\nu_{C=O}$ suit celle de l'indice de liaison.

2. *Cas des cétones « fulvéniques » à chaîne angulaire de noyaux* (V, VI). — Pour le composé V, l'indice de liaison conduit à prévoir une augmentation de la fréquence du groupement carbonyle, par rapport à l'isomère linéaire IV. Il ressort du tableau I que le sens de variation est correctement interprété, bien que l'élévation de fréquence soit nettement plus faible que ne le laisse prévoir l'indice de liaison. Ce déplacement de fréquence est confirmé par la différence entre la benzo-2.3 fluorénone (1 716 cm^{-1}) et la benzo-3.4 fluorénone (1 719 cm^{-1}) [1].

Au contraire, pour le composé VI dont les noyaux benzéniques extrêmes forment un angle concave vers le carbonyle, on observe une nette diminution de fréquence alors que l'indice de liaison conduit à prévoir une augmentation légère. Josien et Fuson [1] ont attribué ce phénomène d'abaissement à un « effet d'angle concave » dû à la perturbation du carbonyle par le noyau benzénique placé tout près. Les résultats théoriques justifient cette hypothèse en montrant que, dans ce cas particulier, l'indice de liaison, qui par ailleurs rend parfaitement compte des variations observées, n'est plus capable de traduire les faits expérimentaux. Pour les représenter convenablement, il faudrait introduire dans les calculs la perturbation produite sur le carbonyle par les noyaux benzéniques rapprochés.

(*) Séance du 31 mars 1958.

(1) M.-L. Josien et N. Fuson, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 654.
(2) G. Berthier, B. Pullman et J. Pontis, *J. Chim. Phys.*, 49, 1952, p. 367.
(3) J. Deschamps, *Thèse*, Bordeaux, 1956.
(4) M.-L. Josien et N. Fuson, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1879.
(5) E. D. Bergmann et coll., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 18, 1951, p. 661.
(6) E. D. Bergmann et S. Pinchas, *J. Chim. Phys.*, 49, 1952, p. 537.
(6) R. N. Jones et C. Sandorfy, *Chemical Applications of Spectroscopy*, Interscience Pub., New-York, 1956.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les cémentites substituées au manganèse.* Note (*) de Mme Paule Lesage-Bourdon et M. André Michel, présentée par M. Georges Chaudron.

Un certain nombre d'études [1] à [4] ont établi que le manganèse pouvait se substituer au fer de la cémentite et que les propriétés de ce carbure en particulier la stabilité, le point de Curie étaient profondément modifiées. Cependant, il existe entre les déterminations des différents auteurs des divergences

assez sensibles. Ces désaccords peuvent être attribués aux impuretés et aux hétérogénéités de la cémentite étudiée : celle-ci, en effet, est extraite, par voie électrolytique, d'une fonte obtenue par fusion.

Nous avons évité l'influence perturbatrice d'une impureté quelconque en préparant des échantillons de cémentites au manganèse par des méthodes synthétiques. La matière première de cette préparation est un ferromanganèse obtenu soit par réduction par l'hydrogène à 1250° en nacelle de carbone, de solutions solides d'oxydes FeO—MnO, soit par diffusion de manganèse électrolytique pulvérisé dans du fer réduit. Suivant les teneurs en manganèse et les conditions de refroidissement, ces alliages présentent seules ou en mélange les phases suivantes :

— phase α cubique centrée dérivant du fer α ([5]);
— phase γ cubique à faces centrées dérivant du fer γ ([5]);
— phase ε métastable hexagonale compacte ([6]) à ([8]).

Nous avons carburé par le mélange $CO + H_2$ ([9]), ([10]) à 700° des ferromanganèses de teneurs voisines de 5 % Mn. Dans ces conditions de température et de composition, les ferromanganèses comportent deux phases : l'une α pauvre en manganèse, l'autre γ plus riche. L'analyse thermomagnétique montre que chaque phase se carbure séparément; on observe, en effet (*fig.* 1) deux points de Curie, l'un voisin de 200°, correspondant à une cémentite substituée pauvre en manganèse venant de la phase α, l'autre à une température plus basse correspondant à une cimentite plus riche en manganèse et provenant de la phase γ. L'homogénéisation de la teneur en manganèse n'a pu se faire à 700° car la diffusion est trop lente. Un recuit à 950° provoque la décomposition de la cémentite pauvre en manganèse; la cémentite riche en manganèse, stabilisée, résiste à ce traitement.

Cette méthode de carburation ne permet donc pas d'obtenir des échantillons de cémentites homogènes en manganèse, mais elle montre le pouvoir fortement stabilisant du manganèse. Nous avons donc abandonné cette méthode et utilisé la stabilisation de la cémentite par le manganèse pour préparer nos échantillons par diffusion à haute température, de carbone dans un ferromanganèse. Par chauffage à 950°, on obtient ainsi une série de solutions solides homogènes de manganèse dans la cémentite de formule générale $(Fe_{3-x}Mn_x)C$.

L'étude de ces phases montre que la structure de la cémentite est intégralement respectée et que les paramètres *a*, *b*, *c* varient légèrement comme l'indiquent les nombres suivants :

Phases.	*a*.	*b*.	*c*.
Fe_3C	4,519	5,078	6,733
$Fe_{1,8}Mn_{1,2}C$	4,521	5,070	6,753

Ces faibles variations s'expliquent par la proximité du rayon atomique du manganèse (1,29 Å) et du fer (1,26 Å).

L'analyse thermomagnétique montre une variation linéaire du point de Curie en fonction du titre en manganèse, point de Curie qui s'abaisse de 215° (0 % Mn) jusqu'à —100° (20 % Mn) (*fig.* 2). Notre appareil ne nous a pas permis de déterminer avec précision des points de Curie à plus basse température : nous n'avons donc pas pu définir la limite de substitution par

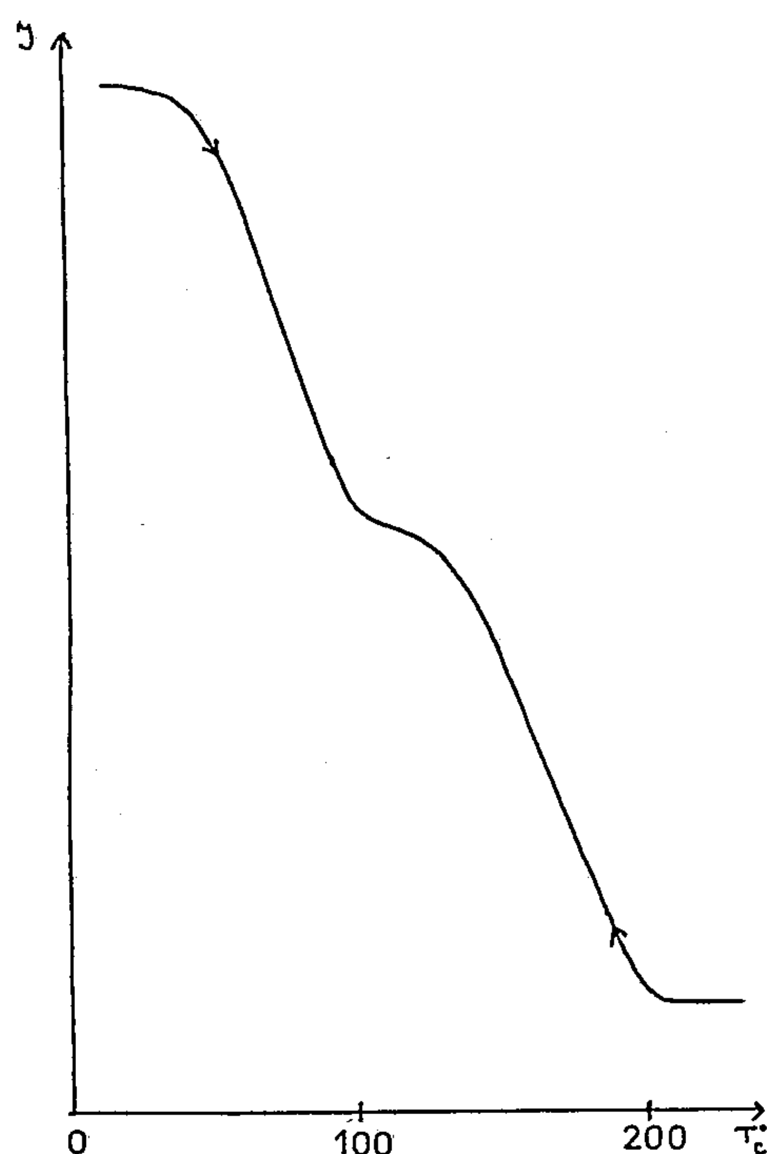


FIGURE 1 : COURBE D'ANALYSE THERMOMAGNETIQUE D'UNE CEMENTITE HETEROGENE PREPAREE PAR CARBURATION PAR CO+H_2 A 700° D'UN FERROMANGANESE CONTENANT 5 % Mn

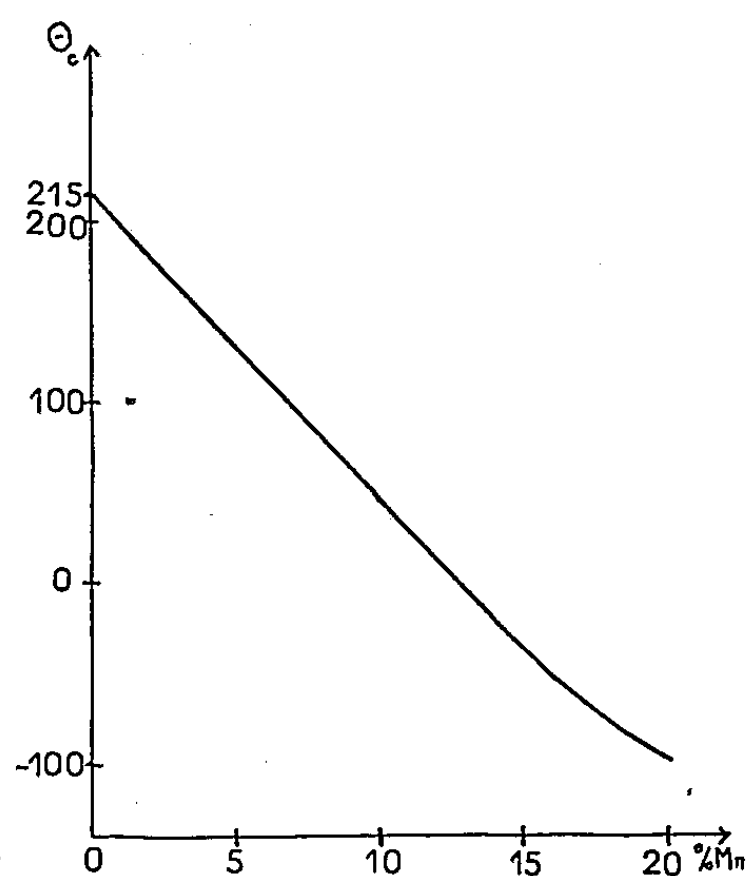


FIGURE 2 : VARIATION DU POINT DE CURIE DE LA CEMENTITE EN FONCTION DE LA TENEUR EN MANGANESE

cette méthode; d'autre part la faible variation des paramètres ne nous permet pas non plus de faire cette détermination. Cependant, nous avons constaté que jusqu'à 50 % Mn, la seule phase carburée présente est une phase qui dérive de la cémentite. Au-delà de 50 %, suivant la teneur en carbone et la température de recuit, apparaissent d'autres phases dérivant des carbures de manganèse.

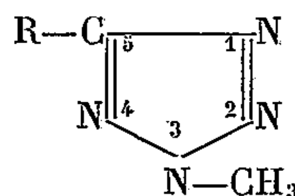
Cette étude confirme que le manganèse se substitue largement au fer de la cémentite et a une puissante action stabilisante vis-à-vis de ce carbure.

(*) Séance du 28 avril 1958.
(1) SATO, KANEKO et NISHIZAWA, *J. Jap. Inst. Metals*, 19, 1955, p. 336.
(2) YOSHISAKI, *Sc. Res. Inst. Jap.*, VI, 1954, p. 469.
(3) CHEVENARD et PORTEVIN, *Comptes rendus*, 180, 1925 p. 1492.
(4) PORTEVIN, BASTIEN et GUILLET, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 346.
(5) *Metals Handbook*, Édition 1948, American Society for Metals, Cleveland, Ohio, p. 1210.
(6) OHMAN, *Z. Physik. Chem.*, 8, 1930, p. 81.
(7) PARR, *J. Iron Steel Inst.*, 171, 1952, p. 137.
(8) WALTERS et WELLS, *Trans. Amer. Soc. Metals*, 23, 1935, p. 727.
(9) DRAIN et A. MICHEL, *Rev. Met.*, 49, 1952, p. 114.
(10) BRIDELLE et A. MICHEL, *Rev. Met.*, 50, 1953, p. 410.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches dans la série du tétrazole. Sur la synthèse de quelques dérivés du tétrazole contenant une fonction alcool, aldéhyde ou cétone en position -5.* Note de M. **OLEG GRYSZKIEWICZ-TROCHIMOWSKI**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'auteur décrit la préparation de l'hydroxy-méthyl-5 méthyl-3 tétrazole, du diméthyl-(méthyl-3 tétrazolyl-5) carbinol, la formation de l'aldéhyde méthyl-3 tétrazolique-5 ainsi que la préparation de l'acétyl-5 méthyl-3 tétrazole et du benzoyl-5 méthyl-3 tétrazole.

Bien que le tétrazole soit connu depuis longtemps, les études systématiques dans le domaine de ses dérivés n'ont commencé que récemment. Il nous a donc semblé intéressant de réaliser la synthèse de composés de cette série (1) renfermant une fonction, alcool, aldéhyde, cétone, etc., composés à peine ou pas du tout connus jusqu'à présent. Nous avons abordé cette étude par les composés méthylés en position 3, car l'hydrogène mobile à l'azote est souvent gênant pour les synthèses et, d'autre part, le caractère « aromatique » du noyau tétrazolique apparaît plus distinctement dans les composés substitués à l'azote, ce qui permet de comparer leurs propriétés avec celles du benzène.



R = H_5C_2—OOC— (A-I), HO—CH_2— (A-II), $(CH_3)_2C(OH)$— (A-III), $CHCl_2$— (A-IV);
O = CH— (A-V), CH_3—CO— (A-VI), C_6H_5—CO— (A-VII), Cl—CO— (A-VIII).
(A)

Comme produit de départ, pour la plupart des synthèses nous avons utilisé le *méthyl-3 tétrazolyl-carboxylate-5 d'éthyle* (A-I), $É_2$ 104,5-105,5°; d_4^{25} 1,2172; n_D^{25} 1,4678.

Nous avons obtenu ce composé non encore décrit dans la littérature par méthylation au diazométhane du tétrazol-carboxylate-5 d'éthyle, ce dernier

préparé par la méthode d'Oliveri-Mandala [2] en faisant réagir l'acide azothydrique sur le cyanoformiate d'éthyle en solution éthérée (un chauffage à 75° pendant 240 h nous a permis d'améliorer le rendement).

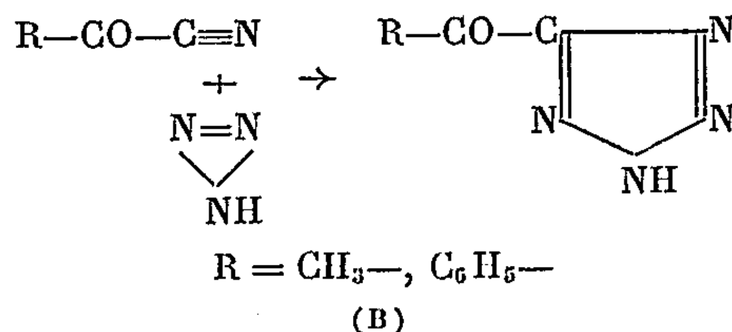
L'hydroxyméthyl-5 *méthyl*-3 *tétrazole* (A-II) ($É_4$ 106-107°, peu soluble dans l'éther, soluble dans l'eau et dans l'alcool) est obtenu en hydrogénant l'ester (A-I) par $LiBH_4$ dans le tétrahydrofuranne.

Le diméthyl-(méthyl-3 *tétrazolyl*-5) *carbinol* (A-III), F (tétrahydrofuranne-éther de pétrole) : 82,5-83° a été préparé en faisant agir le magnésien de l'iodure de méthyle sur l'ester (A-I).

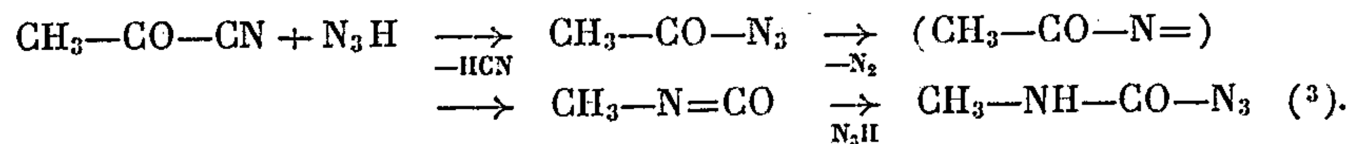
D'autre part, nous avons fait agir l'acide azothydrique sur le dichloroacétonitrile, et, sans isoler le dichlorométhyl-5 tétrazole, produit peu stable, nous l'avons transformé, par le sulfate de méthyle en *dichlorométhyl*-5 *méthyl*-3 *tétrazole* (A-IV) É 88-89°; d_4^{25} 1,4425; n_D^{25} 1,5017.

La solution obtenue par l'hydrolyse de ce produit en chauffant 40 h à 140-150° en présence d'acétate de sodium, a été traitée par le chlorhydrate de semicarbazide et a fourni la semicarbazone de l'aldéhyde méthyl-3 tétrazolique [semicarbazone de (A-V)]. Chauffés sur le bloc, les cristaux « sautent » à 225-230°. Début de décomposition, phénomène caractéristique.

En ce qui concerne les cétones tétrazoliques telles que l'acétyl-5 ou le benzoyl-5 tétrazole, nous avons d'abord cherché à réaliser leur synthèse en faisant agir l'acide azothydrique sur le cyanure d'acétyle ou de benzoyle, essayant d'appliquer dans ce cas le procédé d'Oliveri-Mandalà [2], [3] :



Cependant la réaction avec le cyanure d'acétyle nous a donné, au lieu de la cétone cherchée $C_3H_4ON_4$, un corps F 44,5-45°,5 dont la composition correspondait à la formule brute $C_2H_4ON_4$, caractérisé par un atome de carbone en moins. Nous avons pu l'identifier comme l'azoture de méthylcarbamyle qui se formerait selon les réactions



De la même façon réagit le cyanure de benzoyle, en formant l'azoture de phénylcarbamyle [4].

Nous sommes pourtant parvenus à préparer les cétones tétrazoliques en appliquant d'autres procédés :

L'acétyl-5 *méthyl*-3 *tétrazole* (A-VI), F(acétone-éther de pétrole) 41-42°,

$É_2$ 84-86°, produit facilement soluble dans l'eau et les solvants organiques, a été obtenu à partir de l'ester (A-I) par condensation avec l'acétate d'éthyle en présence d'alcoolate de sodium, suivie d'une saponification du cétoester transitoire et d'une décarboxylation. Hydrazone de (A-VI) F 173-175°. Phénylhydrazone F 118-120°. Semicarbazone F 230-235° (tous trois avec décomposition.)

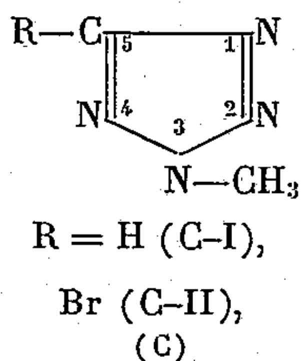
Benzoyl-5 méthyl-3 tétrazole (A-VII). — Aiguilles blanches F (éther de pétrole) 45,5-46°. Semicarbazone F 203-204° (décomposition). A été préparé par condensation, en présence du chlorure d'aluminium, du benzène avec le *chlorure de l'acide méthyl-3 tétrazol-carboxylique-5* (A-VIII).

Pour obtenir ce dernier on a saponifié l'ester (A-I) en acide correspondant [5] sur lequel on a fait agir le chlorure de thionyle. On a obtenu le chlorure (A-VIII) à l'état pur, bien qu'il ne soit pas distillable.

En vue de préparer la ditétrazolylcétone, nous avons étudié l'action de l'acide azothydrique sur le dinitrile malonique. Cependant, dans les conditions où nous avons opéré (solution éthérée, 75°, 130 h) nous avons constaté qu'un seul groupe —CN entre en réaction. Nous avons ainsi obtenu le nitrile de l'acide tétrazolyl-acétique-5 F (alcool-éther) 115-116°.

Signalons enfin que nous avons constaté que le tétrazole peut être méthylé simplement par le sulfate de méthyle et que nous avons ainsi obtenu simultanément les deux isomères possibles : méthyl-3 tétrazole F 9-10°; $É_{760}$ 147° (C-I) et le méthyl-4 tétrazole F 38-39°; $É_5$ 110° (D-I).

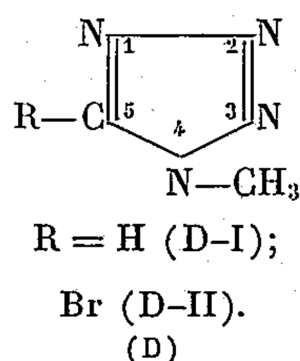
La méthylation du bromo-5 tétrazole [6] par le diazométhane conduit également à la formation de deux isomères : méthyl-3 bromo-5 tétrazole $É_5$ 48-48,5°; d_4^{25} 1,7768; n_D^{25} 1,5026 (C-II) et méthyl-4 bromo-5 tétrazole F 71-71,5° (D-II).



R = H (C-I),

Br (C-II),

(C)



R = H (D-I);

Br (D-II).

(D)

(1) Nomenclature selon DOEUVRE, *Traité de Chimie organique de Grignard*, 21, 1953, p. 1068.

(2) OLIVERI-MANDALA, *Gaz. Chim. Ital.*, 41, I, 1911, p. 59.

(3) GRYSZKIEWICZ-TROCHIMOWSKI, *Rocz. Chem.*, 12, 1932, p. 173.

(4) OLIVERI-MANDALA, *Noto Gaz. Chim. Ital.*, 43, 1913, p. 514.

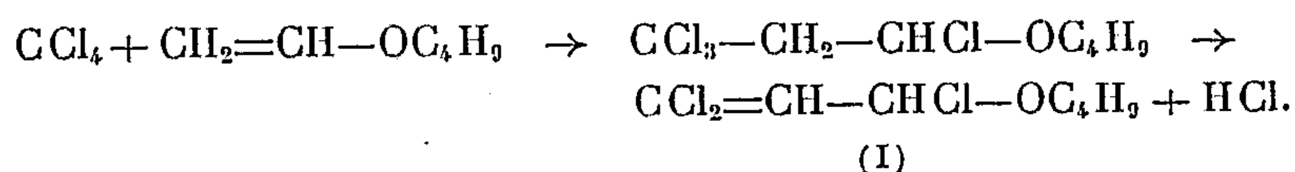
(5) OLIVERI-MANDALA, *Passalacqua Gaz. Chim. Ital.*, 43, II, 1913, p. 472.

(6) STOLLÉ, *Ber. Chem. Gesells.*, 62, 1929, p. 1120; BÜLOW, *Ber. Chem. Gesells.*, 42 1909, p. 1118 et 4436.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur les halogénoacroléines et leurs dérivés. — Trichloro et α-bromo β.β-dichloracroléines.* Note (*) de Mme **Marcelle Levas** et M. **Émile Levas**, présentée par M. Marcel Delépine.

Par pyrogénation des produits d'addition du chlore et du brome au composé $CCl_2{=}CH{-}CHCl{-}OC_4H_9$ (préparé à partir du *n*-butoxyéthylène) on obtient les aldéhydes $CCl_2{=}CCl{-}CHO$ et $CCl_2{=}CBr{-}CHO$ (accompagné d'un peu de $CClBr{=}CBr{-}CHO$). L'addition du brome se fait avec transposition allylique. On peut passer directementde ces aldéhydes aux bromures d'acides correspondants.

Nous avons précédemment montré ([1]) que le produit d'addition de CCl_4 au butoxyéthylène se décompose par chauffage en donnant l'éther trichloré (I) :

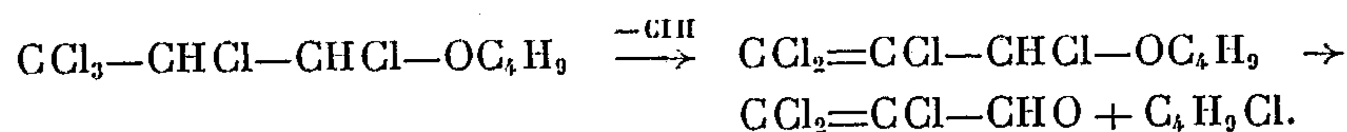


$$CCl_4 + CH_2{=}CH{-}OC_4H_9 \rightarrow CCl_3{-}CH_2{-}CHCl{-}OC_4H_9 \rightarrow CCl_2{=}CH{-}CHCl{-}OC_4H_9 + HCl. \quad (I)$$

Cette réaction avait permis de préparer à partir des éthers vinyliques la β.β-dichloracroléine ([2]). *Nous avons trouvé que l'éther* (I) *permettait également la préparation de deux trihalogénoacroléines : la trichloracroléine préparée récemment par un procédé moins commode* ([3]) *et l'α-bromo* β.β-*dichloracroléine encore inconnue.*

Trichloracroléine $CCl_2{=}CCl{-}CHO$. — En l'absence de solvant, l'éther (I) fixe facilement le chlore vers 50° mais il y a en même temps formation d'une assez grande quantité de dérivés de substitution. On peut cependant rendre la substitution peu importante en catalysant la réaction d'addition par une trace d'iode; la quantité de ClH dégagé passe ainsi de 0,4 à 0,1 mole environ pour 1 mole de chlore et 1 mole d'éther (I).

On n'isole pas le produit d'addition obtenu qui est peu stable : par chauffage il se décompose vers 200° avec perte de ClH, puis se scinde (vers 280°) en trichloracroléine et chlorure de butyle :

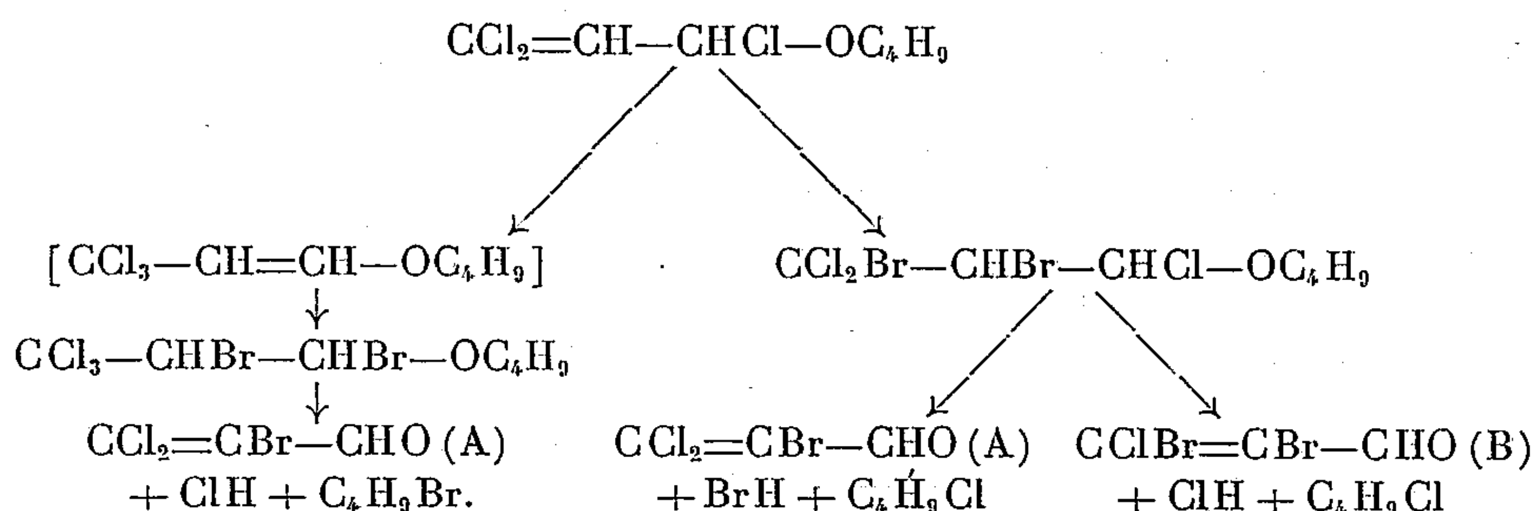


$$CCl_3{-}CHCl{-}CHCl{-}OC_4H_9 \xrightarrow{-ClH} CCl_2{=}CCl{-}CHCl{-}OC_4H_9 \rightarrow CCl_2{=}CCl{-}CHO + C_4H_9Cl.$$

Pratiquement le dernier stade est réalisé en « distillant » lentement sous la pression ordinaire avec une bonne colonne de façon à éliminer l'aldhéhyde et le chlorure de butyle au fur et à mesure de leur formation. Une rectification du mélange obtenu permet d'obtenir la trichloracroléine avec un rendement de 45 à 50 % par rapport à l'éther (I) mis en œuvre. Cet aldéyde peut, si nécessaire, être purifié par l'intermédiaire de sa combinaison bisulfitique.

α-bromo β.β-*dichloracroléine*. $CCl_2{=}CBr{-}CHO$. — L'éther (I) additionne lentement le brome à la température ordinaire. Il n'y a pratiquement pas de substitution si l'on ajoute celui-ci par petites fractions à l'abri de la lumière.

Ce produit d'addition est également instable : il se décompose par chauffage vers 150° avec formation de ClH et d'un peu de BrH (1 mole environ au total par mole de produit; molBrH/molClH = 0,2 à 0,3 selon les essais) puis à température plus élevée *avec formation de bromure de butyle* accompagné d'un peu de chlorure. Ce résultat inattendu peut s'expliquer si l'on admet qu'il y a de façon prépondérante, addition du brome avec transposition allylique :



Par distillation sous pression réduite du résidu obtenu après élimination des halogénures de butyle, on obtient effectivement un mélange des deux aldéhydes A et B où A prédomine. Leur séparation est délicate par suite de la proximité de leurs points d'ébullition (respectivement 75,5-76° et 98-99° sous 17 mm). Après plusieurs tours de distillation, on a pu obtenir une quantité d'aldéhyde A pur correspondant à un rendement de 33 % par rapport au dérivé (I).

L'analyse de l'aldéhyde A et son obtention possible à partir du dérivé $CCl_2Br{-}CHBr{-}CHO$ que nous décrirons ultérieurement confirment sa structure. Son oxydation par Ag_2O conduit avec un rendement de 71 % à l'acide $CCl_2{=}CBr{-}CO_2H$ dont nous avons pu mettre en évidence deux formes probablement monotropes; il est à noter que l'aldéhyde recristallisé dans l'éther de pétrole s'oxyde également rapidement à l'air en se liquéfiant tandis que dans les mêmes conditions l'aldéhyde recristallisé dans HCO_2H dilué reste solide.

L'étude de l'aldéhyde $CClBr{=}CBr{-}CHO$ et sa préparation par une autre méthode fera l'objet d'une prochaine publication.

Bromure d'halogénoacrylyle $CCl_2{=}CCl{-}COBr$ et $CCl_2{=}CBr{-}COBr$. — Comme dans le cas de la dichloracroléine ([4]), l'addition de brome à une solution dans CCl_4 des deux trihalogénoacroléines précédentes portée au voisinage de l'ébullition et en présence de lumière ultraviolette (lampe HP 125 Philips) permet d'obtenir avec de bons rendements (72 et 67 % respectivement) les bromures d'acides correspondants.

Caractéristiques des produits obtenus. — 1° $CCl_2{=}CCl{-}CHO$ liquide jaune clair, É 162,5-163°,5; n_D^{23} 1,5378; d_4^{23} 1,583; R.M. trouvé 31,5; théorie 30,2; 2.4-dinitrophénylhydrazone F (alcool) 229-230°.

2° $CCl_2{=}CBr{-}CHO$ liquide jaune pâle, cristallisant en aiguilles, subli-

mable, donnant une combinaison bisulfitique. $É_{17,5}$ 75,5-76°; F (éther de pétrole ou HCO_2H dilué) 34,5-35°; 2.-4dinitrophénylhydrazone F (alcool) 224,5-225°; oxime F (alcool dilué) 136,5-137°,5.

Analyse : ClAg+BrAg trouvé 98,75 % de la théorie pour C_3HOCl_2Br. Masse moléculaire par oximation (méthode de Sabetay) [5] : trouvé 203; théorie 204. L'oximation selon la méthode à l'hydroxylamine libre de Trozzolo-Lieber [6] donne des résultats aberrants, 1 mol d'aldéhyde consommant plus d'une molécule d'hydroxylamine (1,11, 1,27 et 1,57 pour des temps d'oximation à température ordinaire de 10 mn, 20 mn et 15 h 30 respectivement).

3° $CCl_2{=}CCl{-}COBr$ liquide jaune pâle, $É_{18,5}$ 70-71°; d_4^{21} 1,943; n_D^{21} 1,5581; R. M. trouvé 39,5, théorie 37,96; pureté par dosage alcalimétrique 99 %. $CCl_2{=}CCl{-}CO_2H$, F (éther de pétrole) 75-76°, 5.

4° $CCl_2{=}CBr{-}COBr$ liquide jaune pâle, $É_{17,5}$ 79-80°; n_D^{18} 1,5791; d_4^{18} 2,248; R.M. trouvé 41,7, théorie 40,86; pureté par dosage alcalimétrique 98,7 %. Amide F ($CHCl_3$) 127-128°. $CCl_2{=}CBr{-}CO_2H$ F (éther de pétrole) 81-82° et 71-72°; P. M. calculé 220; trouvé 222.

(*) Séance du 28 avril 1958.

(1) E. et M. Levas, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1669.

(2) E. et M. Levas, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 521.

(3) Par longue agitation du pentachloro-1.1.2.3.3, propène-1 avec de l'acide sulfurique. Roedig et Deyener, *Chem. Ber.*, 86, 1956, p. 1469.

(4) E. et M. Levas, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 61.

(5) Sabetay, *Bull. Soc. Chim.*, 5, 1938, p. 1419.

(6) Trozzolo et Lieber, *Anal. Chem.*, 22, 1950, p. 764.

(Faculté des Sciences de Rennes.)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Structure de la phase* Au_2Mn *de basse température.*

Note de M. **Pierre Michel**, transmise par M. Gabriel Foëx.

Lors de l'étude du système or-manganèse, j'ai été amené à déterminer la structure du composé Au_2 Mn. Ce composé se forme au-dessous de 730°; il est quadratique et correspond à une structure ordonnée. D'autre part, l'interprétation des propriétés magnétiques remarquables de ce composé, observées par A. Meyer et P. Taglang [1], nécessite la connaissance de sa structure.

E. Raub, U. Zwicker et H. Baur [2] dans leur travail sur les alliages or-manganèse donnent le tableau des raies correspondant à cette phase. Ils admettent en se basant uniquement sur les raies fortes que la structure est quadratique. Récemment J. H. Smith et R. Street [3] ont donné les paramètres d'une maille quadratique centrée rendant compte de l'ensemble des raies du cliché obtenu.

Afin de déterminer la structure de ce composé Au_2Mn, j'ai préparé des couches minces de cet alliage. Par vaporisation simultanée d'or et de manganèse en proportions stœchiométriques sur une lame de sel gemme fraîchement clivée et chauffée entre 200 et 450° on observe différentes orientations de la phase Au_2Mn. Il apparaîts un axe de fibre [031] lorsque la température dépasse 300°. La couche présente à partir de 400° les orientations suivantes : (100) NaCl parallèle à (100) Au_2Mn avec [110] Na Cl parallèle à [100] et [001] de $MnAu_2$.

On a toujours ces deux orientations à cause de l'axe d'ordre 4 qui est normal au plan (100) de ClNa. Les clichés ainsi obtenus confirment les paramètres donnés par J. H. Smith et R. Street et sont conformes au tableau des raies donné par E. Raub, U. Zwicker et H. Baur. Afin de pouvoir évaluer les intensités relatives des différentes raies, j'ai utilisé le diagramme donné par une couche polycristalline ne présentant pas d'orientations. La couche est préparée par vaporisation sur un support amorphe chauffé à une température inférieure à 200° C.

On observe uniquement les raies pour lesquelles la somme des indices est paire.

En admettant que le cristal soit holoèdre et centré, le seul groupe possible est D_{4h}^{17} (I 4/*mmm*).

Or les raisons suivantes conduisent à considérer que la phase Au_2Mn est centrée :

1° On peut la considérer comme étant la phase ordonnée d'une phase cubique centrée;

2° L'orientation mutuelle de ClNa et Au_2Mn est celle observée avec tous les métaux cubiques centrés déposés sur le même support (H. Raether) ([4]);

3° Une couche monocristalline d'or sur laquelle on vaporise la quantité stœchiométrique de manganèse donne par diffusion à 200° le composé Au_2Mn désorienté. Ceci montre qu'il est peu probable que les dispositions des atomes d'or dans cette phase soient voisines de celles de l'or pur, contrairement à ce qui se passe dans le cas des phases Au_3Mn et Au_4Mn (S. Ogawa et D. Watanabe) ([5]).

La densité $d = 15,5$ déterminée sur un échantillon massif conduit à placer 4 Au et 2 Mn dans la maille. Les seules positions compatibles avec les intensités sont :

Mn.................	0; 0; 0	1/2; 1/2; 1/2
Au.................	0; 0; Z	1/2; 1/2; 1/2 + Z
	0; 0; $\bar{Z}$	1/2; 1/2; 1/2 − Z

Le paramètre Z a été déterminé en traçant les courbes donnant les intensités des différentes raies en fonction de Z.

Les résultats obtenus sont :

$$a = 3{,}37 \pm 0{,}02, \quad c = 8{,}75 \pm 0{,}05, \quad \frac{c}{a} = 2{,}60,$$
$$Z = 0{,}338 \pm 0{,}001.$$

Tableau de raies.

pqr.	*d* calc.	*d* mes.	Int. calc.	Int. obs.
002	4,377	4,37	5,7	f
101	3,145	3,125	16,5	m-F
110	2,382	2,385	65	TF
103	2,205	2,205	100	TTF
004	2,188		2	
112	2,095	2,095	2,5	tf
200	1,685	1,688	17,3	m-F
114	1,612	1,612	3,8	f
202	1,572	1,572	1	ttf
105	1,553	–	0,2	Nulle
121	1,483	1,487	3,8	f
006	1,460	1,462	4,7	f
123	1,340	1,338	27	F
204	1,334		1	
116	1,244	1,243	10	m
220	1,192	1,192	4,2	f
107	1,172	1,175	1,1	tf
222	1,149	1,139	0,3	ttf
125	1,143		0,4	
301	1,112		0,4	
206	1,100	1,106	5	f
008	1,095	–	0	Nulle
130	1,065	1,063	4,9	f
303	1,049	1,046	4,6	f
224	1,048		0,5	
132	1,036	–	0,3	Nulle
118	0,995	–	0	»
127	0,962	0,957	1,3	ttf
134	0,958	–	0,1	Nulle
305	0,947	–	0,03	»
109	0,933	0,934	2,3	tf
231	0,922	–	0,04	Nulle
226	0,928	0,922	2,4	tf
208	0,917	–	0	Nulle
233	0,889	0,892	4	f
316	0,812	0,858	3,4	tf
129	0,818	0,817	2,4	tf
400	0,843	–	0,8	Nulle

Les couches orientées présentent généralement en plus de l'orientation décrite ci-dessus, une deuxième orientation telle que la rangée [031] soit

normale à la préparation. D'autre part, le plan (103) est commun pour ces deux orientations.

Les distances interatomiques sont :

Au–Mn..................	2,95 Å	Au–Au..................	2,83 Å
Au–Mn..................	2,78	Au–Au..................	2,83
Mn–Mn..................	3,37		

Il semble que les cristaux ainsi observés soient maclés, le plan (103) qui est d'ailleurs un plan très dense de la structure étant commun aux deux individus. La rangée [021] qui est pseudonormale à ce plan pourrait jouer le rôle d'un axe de macle. On trouve en effet une maille multiple dans le plan (103).

L'obliquité de la macle serait de 3° 10′ environ.

(1) A. MEYER et P. TAGLANG, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 457.
(2) E. RAUB, U. ZWICKER et H. BAUR, *Z. Metallkunde*, 44, 1953, p. 312.
(3) J. H. SMITH et R. STREET, *Proc. Phys. Soc.*, B, 70, 1957, p. 1089.
(4) H. RAETHER, *Handb. Physik.*, 32, p. 537, Springer-Verlag, Berlin.
(5) S. OGAWA et D. WATANABE, *Acta Crystallographica*, 1957 et *Author's Paper*, S 2-15, Symposium Montréal, 1957.

GÉOLOGIE. — *Découverte d'un banc à* Hudsonoceras proteum *Brown dans le Namurien de la région de Valenciennes*. Note (*) de M. **JACQUES CHALARD**, transmise par M. Gaston Delépine.

La stratigraphie du Namurien marin du bassin houiller du Nord-Ouest de l'Europe a fait l'objet de nombreux travaux (Bisat, Schmidt, Dorlodot et Delépine, Demanet, etc.). Jusqu'à présent elle n'avait pas été étudiée en France d'une façon détaillée en raison de la rareté des coupes observables en territoire français et de l'absence de fossiles vraiment caractéristiques : les quelques goniatites qui avaient pu être recueillies ici ou là se trouvant souvent trop mal conservées pour se prêter à une détermination précise.

De nombreuses coupes continues ont pu être observées récemment dans les travaux souterrains des Houillères du Bassin du Nord et du Pas-de-Calais, notamment dans la région de Valenciennes. Les nombreux matériaux recueillis sont encore en cours d'étude, mais d'ores et déjà il apparaît qu'on peut distinguer dans le Namurien français, un certain nombre de zones paléontologiques, basées sur l'étude de l'évolution des goniatites.

C'est ainsi qu'un niveau très riche en goniatites a été découvert à la

fosse Sabatier du Groupe de Valenciennes, dans un banc dolomitique qui forme, localement, le toit d'une petite passée de charbon, à une quinzaine de mètres au toit de la veine Saint-Georges-de-Vicoigne. Ce niveau contient en extrême abondance de grands exemplaires (jusqu'à 4 cm de diamètre), généralement aplatis mais très bien conservés, de *Hudsonoceras proteum* Brown.

Cette espèce est accompagnée d'un *Homoceras* du groupe *H. diadema*, mais dont les exemplaires découverts jusqu'à présent ne sont pas suffisamment bien conservés pour qu'il soit possible de dire s'il s'agit de *Homoceras smithi* Brown qui, en Angleterre, accompagne toujours *Hudsonoceras proteum*. Quoi qu'il en soit l'existence de *Hudsonoceras proteum* à la fosse Sabatier est un jalon utile dans l'étude de la stratigraphie du Namurien du Bassin houiller du Nord de la France. Cette espèce est considérée en effet comme un fossile d'un grand intérêt stratigraphique, caractéristique de la zone H (Sabdénien) de Bisat (1928) ([1]).

A 15 m au-dessus du banc à *H. proteum* on observe à Valenciennes un horizon constant à *Homoceratoides prereticulatum* tandis que *Homoceras beyrichianum* est connu en dessous, à quelque distance, au mur de la veine Saint-Georges-de-Vicoigne. On retrouve donc bien, pour ces trois niveaux, la succession classique établie en Angleterre par Bisat et sur laquelle F. Hodson ([2]) vient d'apporter quelques précisions nouvelles. L'étude ultérieure des autres niveaux à goniatites découverts dans le Bassin houiller du Nord de la France montrera si le parallélisme avec l'Angleterre peut se vérifier dans le détail pour les différentes zones paléontologiques qu'il sera possible d'y distinguer.

(*) Séance du 28 avril 1958.

([1]) W. S. Bisat, *Proc. Yorks. Geol. Soc.*, 20, 1924, p. 40-124, *pl.* I-X.

([2]) F. Hodson, *Assoc. Ét. Paléont. Strat. houil.*, Publication n° 24, Bruxelles, 1957.

OCÉANOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Au sujet de l'utilisation d'un diagramme taux de polarisation de la lumière diffusée-coefficient de diffusion pour caractériser les masses d'eau océanique.* Note (*) de M. **Alexandre Ivanoff**, présentée par M. Louis Fage.

On mesure le taux de polarisation p de la lumière diffusée à angle droit par des échantillons d'eau de mer prélevés à diverses profondeurs, ainsi que leur coefficient de diffusion β dans la même direction. Le diagramme $p - \beta$ ainsi obtenu permet en particulier de déceler toute accumulation locale de particules en suspension, les bancs de plancton par exemple.

La figure 1 représente un schéma de l'appareil utilisé. Les échantillons d'eau de mer, prélevés à l'aide des classiques bouteilles à renversement,

sont versés dans la cuve C, et traversés par un faisceau de lumière parallèle issu d'une lampe punctiforme L. La lumière diffusée à angle droit traverse un prisme de Glazebrook G et tombe sur la photocathode P d'un photo-

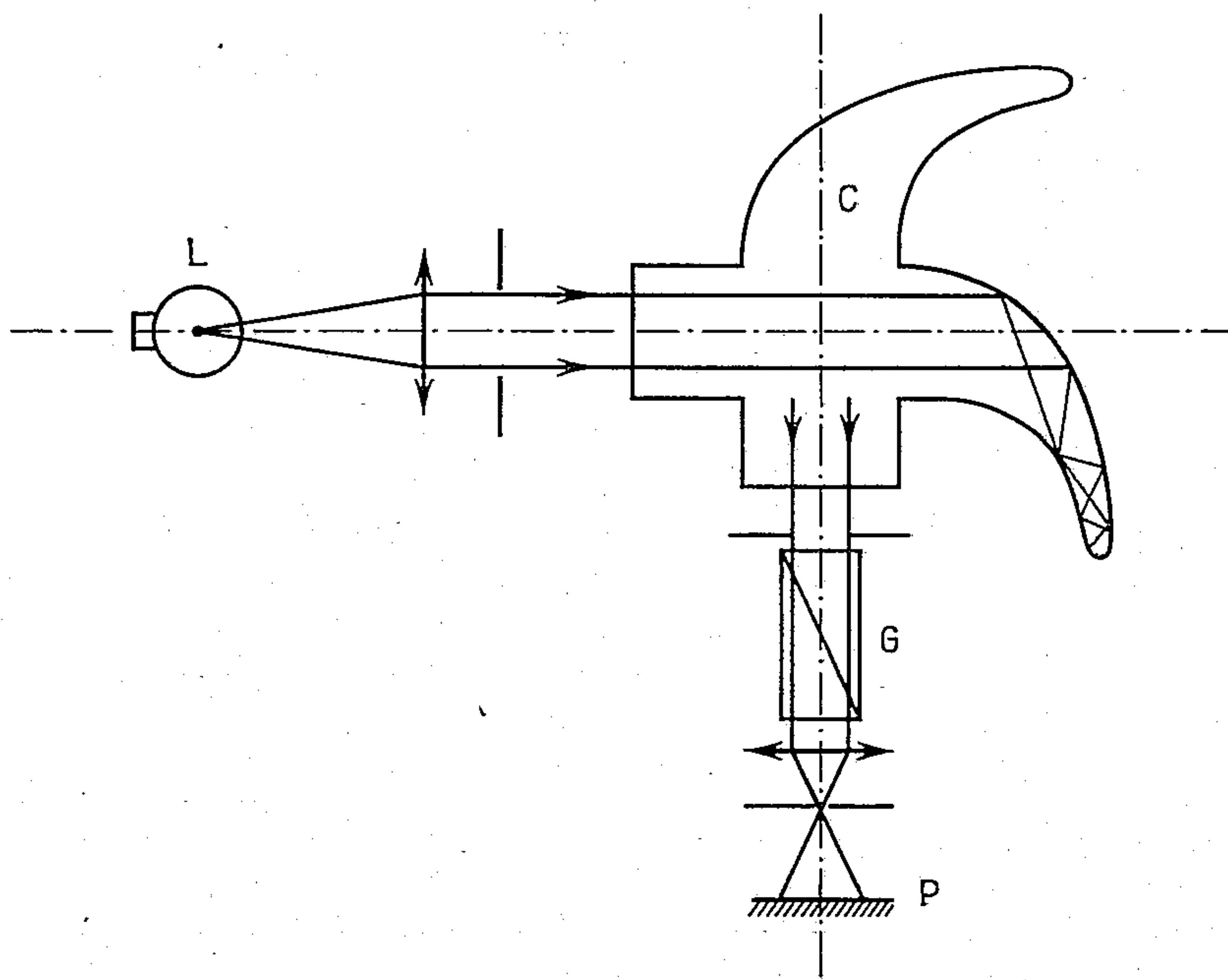


Fig. 1.

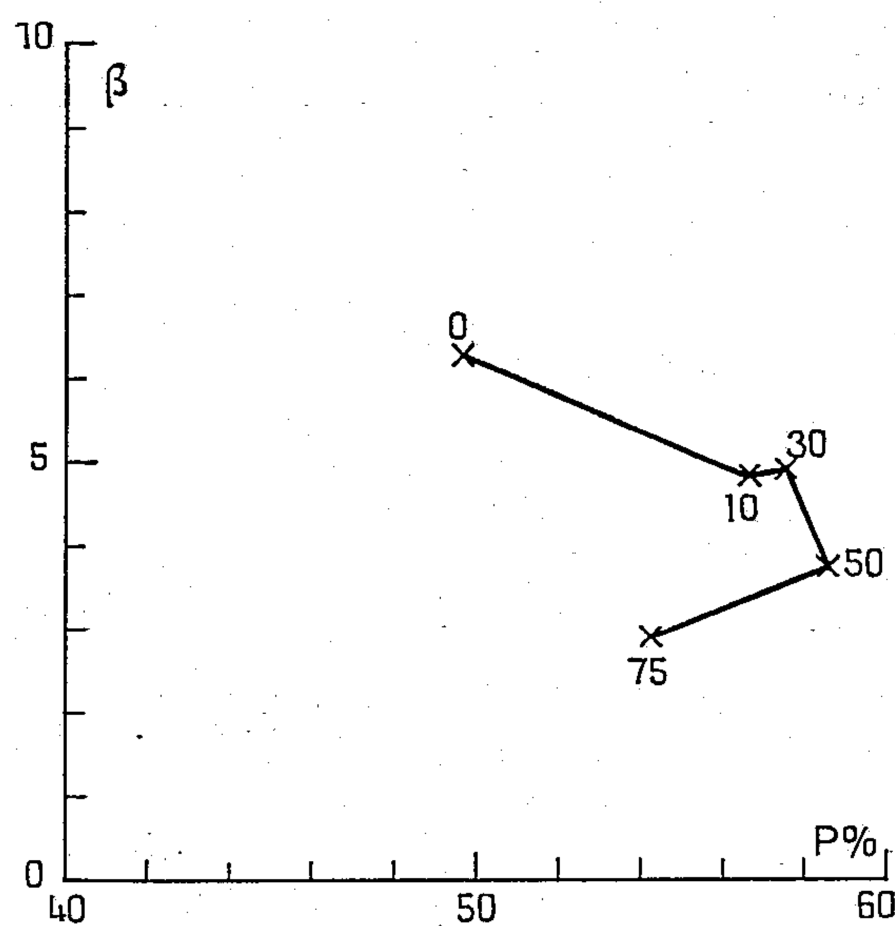


Fig. 2. — Diagramme p — β obtenu le 8 avril 1958 à 18 h à l'entrée de la rade de Villefranche. De même que sur les figures 3 et 4, les chiffres inscrits le long du diagramme représentent la profondeur en mètres, tandis que les coefficients de diffusion sont rapportés à celui d'une eau bidistillée, particulièrement propre, pour laquelle on a pris β = 1 (et pour laquelle on avait p = 85 %).

multiplicateur relié à un millivoltmètre à courant continu. En tournant le prisme de Glazebrook, on mesure donc le facteur de polarisation p de la lumière diffusée à angle droit par l'échantillon d'eau de mer considéré, ainsi que son coefficient de diffusion β dans la même direction (β n'est

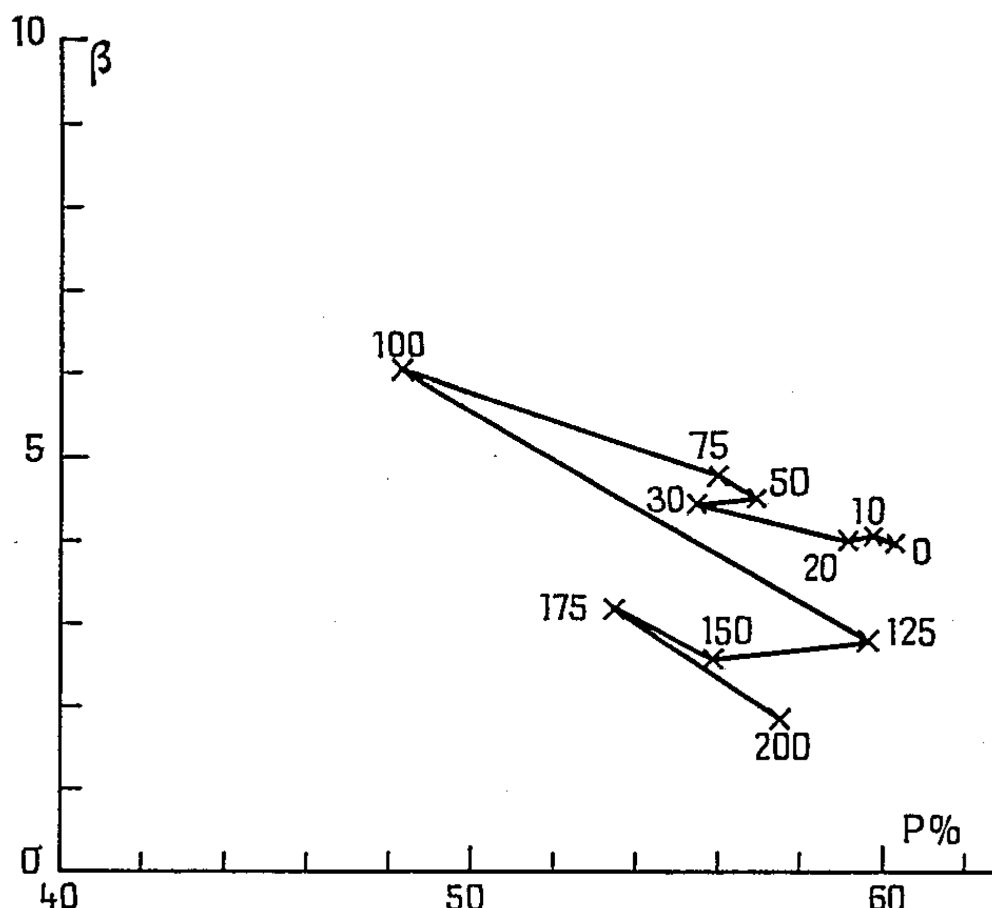


Fig. 3. — Diagramme p — β obtenu le 10 avril 1958 à 16 h 30 à l'entrée de la rade de Villefranche.

déterminé qu'en valeur relative, à moins de procéder à un étalonnage préliminaire) (1).

p et β sont deux facteurs sensiblement indépendants, le flux lumineux diffusé étant approximativement proportionnel à la surface totale des parti-

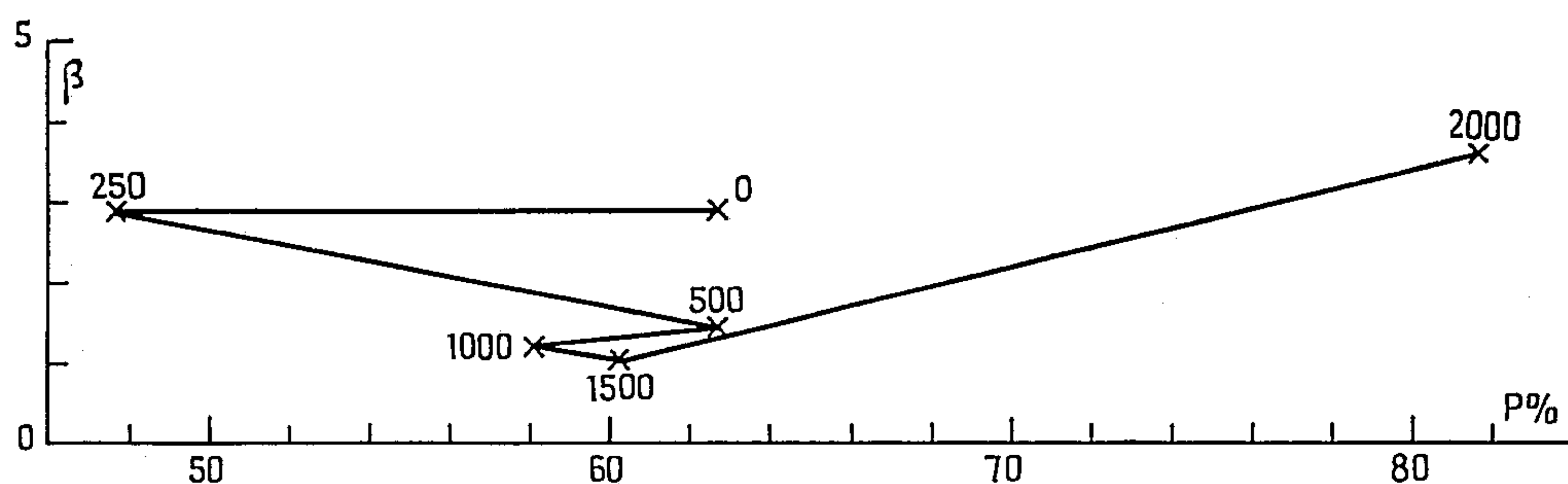


Fig. 4. — Diagramme p — β obtenu le 8 avril 1958 à 14 h 30 au large de Nice, par 43°19′7 de latitude Nord et 7°23′,8 de longitude Est.

cules en suspension (quelles que soient leurs dimensions) (2), tandis que son taux de polarisation est d'autant plus faible que ces particules sont plus grosses (3). De même qu'on caractérise les eaux de mer par leur température et leur salinité, dont les variations avec la profondeur en un lieu donné constituent le classique diagramme T — S, de même on peut les

caractériser par les deux facteurs p et β, dont les variations avec la profondeur constituent un diagramme $p - \beta$, tel que celui représenté à titre d'exemple sur la figure 2.

Cette technique permet en particulier de déceler aisément toute accumulation locale de particules en suspension, les bancs de plancton par exemple. A titre d'exemple, le diagramme $p - \beta$ représenté sur la figure 3 montre clairement la présence de deux couches de particules, l'une à 100 m de profondeur, et l'autre, composée probablement de particules moins grosses, à 175 m de profondeur. Dans ces deux cas l'augmentation du coefficient de diffusion s'accompagne d'une diminution du taux de polarisation, les particules incriminées étant grosses. Il n'en est pas toujours ainsi. A titre d'exemple, le diagramme $p - \beta$ représenté sur la figure 4 montre que si entre 500 et 1500 m de profondeur les eaux sont assez homogènes et très peu diffusantes, à 2 000 m de profondeur (soit à 140 m environ du fond) coefficient de diffusion et taux de polarisation augmentent simultanément, ce dernier atteignant presque la valeur correspondant à l'eau optiquement pure (soit environ 85 %). Cela correspond probablement à la présence de particules diffusantes dont les dimensions sont de l'ordre de grandeur de celles des molécules, et qui sont peut-être effectivement des molécules organiques.

L'étude des propriétés diffusantes et polarisantes des principales substances organiques présentes dans les mers, et dont le diagramme $p - \beta$ révèle la présence, devrait permettre de préciser la nature des accumulations locales observées.

(*) Séance du 21 avril 1958.

(1) Un équipement en cours de réalisation permettra de faire les mêmes mesures *in situ*, grâce à un appareil télécommandé immergé au bout d'un câble.

(2) N.-G. JERLOV. *Tellus*, vol. 7, n° 2, 1955, p. 218.

(3) T. HATCH et S.-P. CHOATE. *Journ. of the Franklin Inst.*, 210, 6, 1930, p. 793.

BOTANIQUE APPLIQUÉE. — *Les Acajous de Madagascar* (Khaya et Neobeguea). Note de M. **JEAN F. LEROY**, présentée par M. Henri Humbert.

L'Acajou vrai d'Afrique est produit, on le sait, par le *Khaya*, genre endémique de la région tropicale africano-malgache. Établi par Adrien de Jussieu, en 1830, on lui attribue généralement sept espèces (*ivorensis*, *anthotheca*, *grandifolia*, *senegalensis*, *nyasica*, *madagascariensis*). En fait, le genre frappe par son homogénéité et les composantes en sont extrêmement difficiles à saisir si l'on s'en tient aux seuls critères morphologiques. Nous sommes là devant une espèce collective, une série d'espèces

vicariantes dont la répartition en fonction des zones climatiques, l'aire de l'une prolongeant celle de l'autre sans chevauchement appréciable, n'a pas manqué de retenir l'attention. On pourrait même parler d'un *écocline* eu égard à certains caractères tels que *densité du bois* et *épaisseur des parois des fibres ligneuses*, marquées d'une augmentation progressive dans la série *ivorensis-anthotheca-grandifolia-senegalensis*. La forme *senegalensis* s'étend très largement depuis le Sénégal jusqu'à l'Afrique centrale et orientale (*K. nyasica*) et à Madagascar (*K. madagascariensis*) : avec ses folioles oblongues et ses fleurs à gynécée tétraloculaire, le fameux *hazomena* ou *bois rouge* des sakalaves la représente dans le Nord-Ouest de la Grande Ile (et aux Comores?). Une forme spéciale de la Côte orientale (Ambila Lemaitso) mérite cependant d'être mentionnée. Toutes ces espèces produisent un bois de même structure fondamentale, et de grande valeur.

Outre les *Khaya*, vivent à Madagascar des « Acajous » tout à fait originaux connus sous les noms d'*andy* et de *gavoala*. Ces arbres forment un beau groupe naturel plus proche, à beaucoup d'égards, des *Khaya* que ne le sont les *Swietenia* et les *Entandrophragma*.

Mes recherches concernant ces plantes ont porté sur :

1° les collections du Muséum (Pervillé, 1841; Perrier de la Bathie, 1910; Decary, 1932, 1940; Humbert, 1924-1955; Léandri, Capuron et Razafondrakoto, 1953; Service forestier, 1950-1955) [1];

2° la collection de bois dont le Ministère de la France d'Outre-Mer a bien voulu me confier l'étude (matériel d'une valeur inestimable du fait de la méthode rigoureuse qui a été spécialement appliquée au cours de la collecte).

Elles m'ont amené à reconnaître l'existence d'un genre remarquable que je suis heureux de dédier au forestier Louis Bégué, sous le nom de *Neobeguea* [2]. Ce genre comporte trois espèces bien distinctes que je nomme : *N. ankaranensis*, *N. Leandriana*, *N. mahafalensis* [2]. La première, abondante sur les plateaux calcaires de l'Ankarana (Nord-Ouest), se signale par ses feuilles, composées de nombreuses folioles sessiles (jusqu'à 15 paires). La deuxième que caractérise si nettement ses 2-4 paires de folioles également sessiles n'est représentée dans l'Herbier que par deux spécimens en fruits récoltés dans l'Ouest (calcaires de l'Antsingy, Soalala). La troisième couvre une aire étendue dans le Sud et le Sud-Ouest (du Mandrare à Ihosy et à Bélo sur la Tsiribihina); elle se reconnaît à ses petites folioles dentées et pétiolulées. Toutes ces espèces bien différenciées d'un genre endémique à affinités africaines peuplent la Région sous le Vent, la Région occidentale, et se distribuent selon des aires contiguës du Nord au Sud. Ce sont des arbres à *feuilles caduques*, plutôt petits, semble-t-il, notamment chez l'espèce du Sud. Certains individus du *Neobeguea ankaranensis* peuvent atteindre 25 m de hauteur, 80 cm de diamètre.

Voici les caractères différentiels des *Khaya* et *Neobeguea* :

Khaya : fl. 4-5-mères; calice à sépales libres, imbriqués; gynécée 4-5-loculaire; couronne staminale à lobes entiers; nombreux ovules par loge; placenta sur une grande partie de la columelle; capsules dressées 4-5-valvaires, à ± 15 graines par loge, subailées périphériquement, réparties sur une certaine longueur de la columelle; embryon plan, droit; horizontal ou oblique, à cotylédons superposés et soudés.

Neobeguea : fl. 4-mères; calice gamosépale 4-lobé; gynécée 3-loculaire; couronne staminale à lobes bifides (anthères de très petite taille); six ovules par loge; placenta subapical; capsules dressées? 3-valvaires, à quatre graines par loge, largement ailées périphériquement, fixées vers le sommet de la columelle; embryon oblique ou vertical, à cotylédons superposés, mais chiffonnés, facilement séparables.

Les organes végétatifs (feuilles, bois) présentent des caractères distinctifs d'une netteté parfaite. Point d'idioblastes sclérenchymateux dans le mésophylle du *Neobeguea*, éléments si constants chez tous les *Khaya*. Le bois qui a l'aspect de l'acajou se singularise par plusieurs traits (rayons peu hétérogènes ou subhomogènes, parenchyme ligneux abondant, en couches concentriques 3-6 sériées; fibres à parois épaisses ou très épaisses).

Deux remarques s'imposent : l'une de nomenclature, l'autre de biologie. Rien ne s'oppose, semble-t-il, à ce que le terme d'Acajou soit utilisé pour désigner les *Neobeguea*, sous la seule réserve d'en préciser chaque fois la nature comme cela s'est fait pour les *Entandrophragma* africains : on parlera d'*acajou-gavoala* (*N. ankaranensis*), d'acajou-andy (*N. mahafalensis*), etc.

Biologiquement, les caractères du *Neobeguea* marquent une évolution par rapport au *Khaya* (lequel représenterait la souche ancestrale) : réduction des pièces florales, gamosépalie, spécialisation placentaire et surtout amélioration de la capacité de dissémination des diaspores : élargissement de l'aile périphérique corrélative d'une réduction de taille de l'embryon, entraînant à son tour le caractère chiffonné de l'embryon. La graine est ainsi plus légère et munie d'un bon dispositif aérostatique, caractères spécialement utiles dans le milieu où vivent les espèces en cause, où le mode anémochore peut être efficace (beaucoup plus qu'en forêt dense).

(1) Qu'on me permette de rendre hommage aux savants voyageurs comme aux prospecteurs de tous grades, à tous ceux dont les récoltes sont la base même des études en laboratoire, de celles en particulier dont fait état cette Note préliminaire.

(2) Les diagnoses latines en seront publiées ailleurs.

ALGOLOGIE. — *Les réserves lipidiques des Rhodophycées.*

Note (*) de M. **Francis Magne**, transmise par M. Lucien Plantefol.

Les substances de réserve de nature lipidique, bien que peu abondantes, semblent relativement répandues chez les Rhodophycées marines, et principalement dans les organes de multiplication (carpospores et tétraspores). Elles existent sous la forme de globules liquides de substances lipidiques non saturées à réaction acide et exemptes de phospholipides.

Le problème des lipides de réserve du cytoplasme des Rhodophycées a été déjà abordé à plusieurs reprises. En 1922, G. Mangenot ([1]) conclut à « l'absence totale ou l'extrême pauvreté des grains osmophiles chez les Floridées », la réduction de l'osmium étant considérée, à cette époque, comme une réaction caractéristique des lipides. G. Feldmann-Mazoyer ([2]) aboutit à la même conclusion chez les Céramiacées et, en 1945, J. et G. Feldmann ([3]) se rallient à l'idée jusqu'alors admise de l'absence de lipides de réserve chez les Rhodophycées.

Il appartient à M.-H. Henry d'avoir montré ([4]) qu'en réalité les Rhodophycées renferment bien des lipides extractibles, en retirant de *Lemanea nodosa* Kütz., *Sacheria fucina* Sirodot et *Rhodymenia palmata* (L.) Greville, une substance huileuse saponifiable et contenant du glycérol. Plus récemment ([5]), ce même auteur, reprenant l'étude histochimique des lipides de *Lemanea*, a montré que ceux-ci, décelables *in vivo* à l'état d'inclusions protoplasmiques, présentaient les réactions des glycérides et des graisses non saturées.

Dans le cadre de l'étude cytologique des tétraspores des Rhodophycées que je poursuis, je me suis attaché à mettre en évidence et à caractériser dans la mesure du possible les inclusions lipidiques de ces organes de reproduction. Déjà en 1954 ([6]), j'avais signalé, chez *Griffithsia flosculosa* (Ellis) Batt., la présence de globules colorables par le noir Soudan dans les jeunes tétrasporocystes. J'ai étendu ce résultat, en le complétant, à d'autres Rhodophycées marines.

La recherche des inclusions lipidiques chez ces Algues est particulièrement ardue, car en général ces inclusions sont peu nombreuses, de petite taille, et dispersées le plus souvent dans un cytoplasme rendu très opaque par la surabondance des plastes et de l'amidon floridéen; l'observation *in vivo* s'en trouve considérablement gênée, et plus encore l'étude histochimique. Une grande partie de ces inconvénients disparaît par l'emploi, dont j'ai usé systématiquement, de la centrifugation. Cette opération est menée à température constante, en appareil réfrigéré, pendant un temps suffisamment long et à une vitesse suffisante pour obtenir dans la cellule une stratification nette de son contenu. Ainsi trouve-t-on successivement, en partant du pôle centrifuge, et disposés en couches régulières, l'amidon floridéen, les rhodoplastes, le cytoplasme contenant le noyau, les vacuoles, et enfin, au pôle centripète, un certain nombre de globules sphériques très réfringents, d'un diamètre moyen d'environ 1 μ. Ce sont là des substances lipidiques, comme l'attestent à la fois leur position dans la cellule centrifugée et leurs réactions vis-à-vis des tests histochimiques auxquels on les soumet.

La centrifugation ne modifie pas l'état de vie des cellules : lorsqu'on replace ces dernières en eau courante, les éléments cellulaires y reprennent

leur place normale en quelques heures. De plus, elle ne semble pas modifier le diamètre des globules qu'elle rassemble au pôle centripète, au moins dans le cas des sporocystes jeunes qui seuls, par la transparence de leur cytoplasme, permettent une comparaison valable entre cellule normale et cellule centrifugée.

Ainsi facilement regroupés et mis en évidence, ces globules lipidiques ont été rencontrés dans les tétraspores des Algues examinées, c'est-à-dire *Griffithsia flosculosa* (Ellis) Batt., *Rhodymenia palmata* (L.) Grev., *Plocamium coccineum* (Huds.) Lyngbye, *Polysiphonia elongata* (Huds.) Harvey et *Furcellaria fastigiata* (L.) Lam. Cette dernière espèce les renferme dans ses organes mûrs en relativement grande abondance; elle pourrait à l'occasion, par ses fructifications denses, abondantes et dépourvues d'épiphytes, fournir un excellent matériau de base pour l'extraction des lipides des Rhodophycées et leur étude macrochimique.

Ces lipides existent également, en quantité comparable et sous une forme identique, dans les carpospores, ainsi qu'en très faible quantité dans les cellules végétatives. Leur étude cytochimique a été conduite principalement sur les tétraspores de *Rhodymenia palmata* et de *Furcellaria fastigiata*, et ceci pour des raisons purement techniques (manipulation des coupes). Il semble bien que, quels que soient l'organe et l'espèce qui les contient, ces inclusions lipidiques présentent les mêmes propriétés; tout comme chez *Lemanea*, elles se colorent par le rouge et le noir Soudan, et par le bleu BZL; le bleu de Nil les teint orthochromatiquement, démontrant leur caractère acidique; elles réagissent positivement à la réaction Oxygène-Schiff de Lison, ce qui prouve leur état non saturé; enfin, les réactions de Smith-Dietrich et de Baker, considérées comme spécifiques des phospholipides, sont négatives à leur niveau.

L'étude de leur évolution quantitative dans le temps, au cours du développement d'une même cellule, semble impossible à mener avec précision. L'examen *in vivo* des tétrasporocystes centrifugés permet cependant d'apprécier clairement que l'accumulation de ces lipides n'y est importante qu'après la segmentation de l'organe, les sporocystes indivis n'en contenant qu'une faible quantité, à peu près constante quelle qu'en soit leur taille.

(*) Séance du 28 avril 1958.
(1) *Arch. Morphol. gén. expér.*, 9, Paris, 1922, p. 210.
(2) *Thèse de Doctorat*, Alger, 1940-1941.
(3) *Comptes rendus*, 220, 1945, p. 467.
(4) *Rev. gén. Bot.*, 56, 1949, p. 352-363.
(5) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2187.
(6) *C. R. séances*, *VIIIe Congrès int. Botanique*, 1954, section XVII, p. 49-50.

(*Station Biologique de Roscoff.*)

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Organisation et structure du tubercule de* Corydalis solida *Sw.* Note de M. **Gaston Bersillon**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Un pied fleuri de *Corydalis solida* Sw. se compose de quatre unités de végétation d'âge différent et présentant chacune un aspect particulier. Le développement complet d'une unité dure trois années entières : l'étude morphologique et anatomique exposée ici permet de décrire quatre stades de ce développement, tels qu'on les observe au moment de la floraison.

A l'époque de la floraison (mois de février-mars), le tubercule de *Corydalis solida* est entouré d'une enveloppe informe, pourrissante (*en*, *fig.* 1). Débarrassé de cette enveloppe, il apparaît globuleux, lisse et ferme. Une coupe longitudinale (*fig.* 1) montre qu'il est formé de deux parties emboîtées, facilement séparables, ne conservant quelque adhérence entre elles qu'à leur base et à leur sommet.

La partie interne du tubercule (en blanc, *fig.* 1) est en forme d'amphore; elle est la continuation de la tige aérienne (*ta*) florifère : elle représente donc une base caulinaire tubérisée (*bt*, *fig.* 1); à son extrémité inférieure, une touffe de racines adventives (*r*). Ainsi apparaît, dans l'ensemble du pied de *Corydalis solida*, une première *unité de végétation* comprenant tige aérienne, base caulinaire tubérisée et racines. Je daterai cette unité de l'année de sa floraison : « *unité* 1958 ».

La partie externe du tubercule (en grisé, *fig.* 1) forme, autour de la précédente, un épais manchon; elle porte, à son extrémité supérieure, les vestiges d'une tige dressée (*vta*) et de quelques feuilles; elle est totalement dépourvue de racines. Cette partie externe correspond à une autre unité de végétation, qui a fleuri en 1957 : cette *unité* 1957 se trouve actuellement réduite à sa base caulinaire tubérisée.

L'enveloppe brune (*en*) représente les débris de l'*unité* 1956, dont la disparition est prochaine. Enfin, à l'aisselle des feuilles — d'ailleurs réduites à des écailles — de la tige aérienne 1958, sont insérés des bourgeons possédant chacun trois ébauches foliaires. L'un de ces bourgeons, vraisemblablement, est à l'origine de l'*unité* 1959 (*fig.* 1).

Ainsi, sur un pied fleuri de *Corydalis solida*, se trouvent groupées quatre unités de végétation d'âge différent, chacune présentant un aspect particulier.

Structure anatomique du tubercule. — 1. *Unité actuellement fleurie* (*u.* 1958). — *a.* Considérons d'abord la région moyenne de la base caulinaire tubérisée (*fig.* 2 et 5). Autour de la moelle centrale (*m*), le xylème (*x*) est constitué par des files de trachées assez dispersées; celles-ci sont différenciées à partir des cellules issues d'un cambium (*c*) épais et

disposé en anneau continu. Au-delà du cambium, le liber ou phloème (l) présente des caractères remarquables : le parenchyme libérien occupe une large place et ses cellules renferment des grains d'amidon; la quantité d'amidon devient d'autant plus abondante que les cellules sont plus

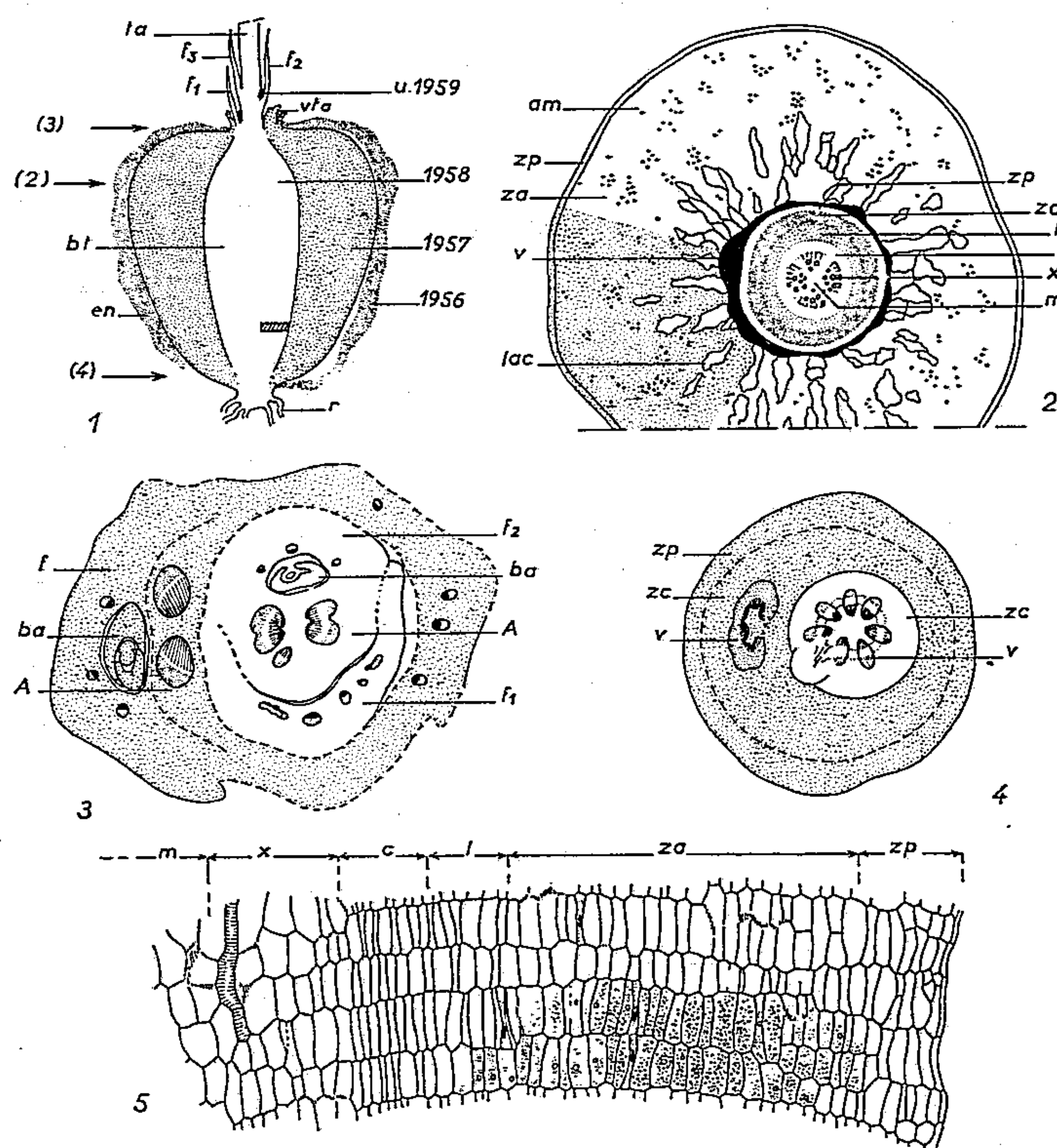


Fig. 1. — Coupe longitudinale du tubercule de *Corydalis solida* (× 2, demi-schématique) u. 1956-1959, les diverses unités qui composent la plante au moment de la floraison; *en*, enveloppe; *bt*, base caulinaire tubérisée; *ta*, tige aérienne; f_{1-3}, feuilles; *vta*, vestiges de tige aérienne. (2), (3), (4), niveaux des coupes transversales représentées en 2, 3 et 4.

Fig. 2 à 4. — Coupes transversales dans le tubercule, aux niveaux repérés sur la figure 1. Ce qui appartient à l'unité fleurie l'an passé (u. 1957) a été teinté d'un grisé uniforme. La similitude d'organisation des deux unités apparaît surtout dans la figure 3.

Fig. 2. — *zp*, zone périphérique; *za*, zone amylifère; *l*, liber; *c*, cambium; *x*, xylème; *m*, moelle; *lac*, lacunes; *v*, vestiges de la moelle et du xylème; *am*, chaque point correspond à une cellule chargée d'amidon.

Fig. 3. — *f*, feuilles; *ba*, bourgeon axillaire; *A*, axe de la tige feuillée.

Fig. 4. — *zp*, zone périphérique; *zc*, zone corticale; *v*, système conducteur et moelle.

Fig. 5. — Détail d'une coupe longitudinale axiale dans la base tubérisée de l'unité 1958 (× 75) : la position du fragment dessiné est repérée sur la figure 1 par un rectangle hachuré. Les grains d'amidon n'ont été représentés que dans les deux étages inférieurs de cellules. Légendes comme pour la figure 2.

éloignées du cambium (*fig.* 5) : ainsi se trouve constituée une zone amylifère (*za*), sillonnée de tubes criblés. Enfin, sur le pourtour, une zone périphérique (*zp*) à peu près dépourvue d'amidon.

En outre, les cellules de ces différents tissus sont disposées en étages superposés, avec une grande régularité; c'est ce que montre une coupe longitudinale radiale (*fig.* 5) sur laquelle chaque étage de cellules est repré-

senté par une file horizontale. Cette régularité dans la disposition cellulaire laisse présumer que le cambium (*c*) engendre la quasi-totalité du tubercule, sauf peut-être la moelle.

b. Dans les régions supérieure (*fig.* 3) et inférieure (*fig.* 4) la structure est un peu différente; le système conducteur se condense en faisceaux collatéraux distincts (les tubes criblés sont ici groupés en cordons bien individualisés); la zone amylifère n'existe plus : la zone périphérique se développe en une zone corticale épaisse (*zc*).

2. *Unité fleurie l'an passé* (*unité* 1957). — *a*. Région moyenne (*fig.* 2). Les cellules de la moelle et du xylème (*v*) sont complètement écrasées par la mise en place de l'unité 1958; les trachées sont toutefois encore facilement identifiables, mais le cambium ne se distingue plus. Le parenchyme libérien (*l*) est creusé de vastes lacunes (*lac*) aplaties radialement; dans la zone amylifère (*za*) parcourue de tubes criblés, l'amidon n'est pas encore épuisé (les cellules sont devenues énormes, quelques-unes dépassant même 200 μ de large). La zone périphérique est subérifiée (*zp*).

Compte tenu des modifications provoquées par le développement de l'unité 1958, on peut dire que les deux unités 1957 et 1958 possèdent le même plan structural.

b. Cette similitude s'observe également aux niveaux supérieur (*fig.* 3) et inférieur (*fig.* 4) de l'organe : condensation de l'appareil conducteur, absence de zone amylifère dont la place est occupée par une zone corticale (*zc*) : cette dernière est différenciée en zone subéreuse à la périphérie pour l'unité 1957.

3. La structure de l'unité la plus ancienne (1956) échappe à l'analyse. L'unité 1959 est un simple bourgeon axillaire (trois ébauches foliaires autour d'un apex); aucun système conducteur n'est encore nettement différencié.

Conclusion. — Dans un pied de *C. solida* examiné au moment de la floraison, chacune des quatre unités qui le composent est saisie par l'observation à un stade différent de son développement.

Le développement complet d'une unité dure plusieurs années. Entre la « naissance » d'une telle unité — sous forme d'un bourgeon axillaire — et sa « mort » suivie de putréfaction, *trois années entières* se sont écoulées. A l'étude statique exposée ici doit faire suite une étude dynamique : le point essentiel en sera l'édification de la base tubérisée d'une unité nouvelle (unité 1959, en l'occurrence) qui semble perforer celle de l'unité précédente. Il sera en outre intéressant de situer ces phénomènes histologiques dans le temps, en rapport avec le cycle biologique de la plante, cycle caractérisé par une longue période de repos apparent.

(*Laboratoire de Botanique de la Sorbonne.*)

ANATOMIE VÉGÉTALE. — *Contribution à l'étude anatomique de la tige de quelques espèces nouvelles de Didiéréacées.* Note de Mme **José Mattei**, présentée par M. Henri Humbert.

Les Didiéréacées, plantes spéciales aux régions désertiques du Sud et du Sud-Ouest de Madagascar, constituent, par l'étrangeté de leurs formes, un des groupes les plus curieux de la flore de cette île. Ce groupe ne compte qu'un petit nombre de représentants, puisque huit espèces seulement, réparties dans les quatre genres, *Didierea*, *Alluaudia*, *Decaryia* et *Alluaudiopsis* ont été actuellement décrites.

Or, si ces plantes sont aujourd'hui bien connues quant à leur port et à leur position systématique, elles le sont beaucoup moins, et même pas du tout pour certaines espèces, au point de vue anatomique.

En effet, si, en 1903, Perrot et Guérin (1) ont donné quelques précisions sur la structure anatomique de la tige des *Didierea madagascariensis* et *mirabilis*, et sur celle des *Alluaudia procera*, *ascendens*, *dumosa* et *comosa*, en revanche il est trois espèces nouvelles, décrites par Choux en 1934 (2) et par Humbert et Choux (3) en 1935, dont l'anatomie n'a jamais été étudiée et qu'il nous a paru intéressant de comparer avec les espèces désignées ci-dessus.

Il s'agit du *Decaryia madagascariensis*, de l'*Alluaudia Humbertii* et de l'*Alluaudiopsis fiherenensis*, qui, comme la plupart des autres espèces de Didiéréacées, sont des arbres ou des arbustes de hauteur variable, dont les tiges sont garnies d'épines, tantôt isolées et tantôt géminées.

Dans ces trois espèces les tiges présentent, au-dessous de l'épiderme, un revêtement de liège plus ou moins épais et qui se retrouve sur les épines.

Mais, c'est l'écorce primaire, toujours très développée, qui présente les particularités les plus remarquables, donnant à ces plantes leur véritable originalité.

C'est ainsi qu'on y trouve des *mucilages celluloso-pectiques*, contenus, soit dans de grosses cellules isolées se distinguant nettement par leur taille des éléments du parenchyme cortical (*Alluaudia Humbertii*), soit dans de véritables poches, elles-mêmes de grandes dimensions, entre lesquelles on remarque la présence de petites cellules également remplies de mucilage (*Decaryia madagascariensis*). Par contre, les mucilages sont beaucoup moins abondants dans l'*Alluaudiopsis fiherenensis*, où l'on trouve seulement quelques cellules mucilagineuses éparses dans le parenchyme cortical.

Un autre caractère anatomique important de ces Didiéréacées, c'est la présence de *cellules tannifères*, qui sont surtout abondantes à la périphérie de l'écorce, mais qu'on retrouve dans la moelle, et aussi (*A. Humbertii*) dans la région libérienne. Ces cellules tannifères, qui sont tantôt de forme

sphérique (*Decaryia madagascariensis*) et tantôt de forme rectangulaire (*Alluaudia Humbertii*), sont très visibles sur une section longitudinale de la tige, et apparaissent alors très nettement disposées en files, elles-mêmes tantôt rectilignes (*Decaryia madagascariensis*) et tantôt sinueuses (*Alluaudia Humbertii*). Cette disposition des cellules productrices de tanin est, dans ces deux espèces, tout à fait caractéristique. Par contre, dans l'*Alluaudiopsis fiherenensis*, ces éléments sont très peu nombreux.

En revanche dans cette dernière espèce, où il y a peu de mucilages et peu de tanin, les macles d'oxalate de calcium sont extrêmement abondantes et les cellules du parenchyme cortical sont presque toutes oxalifères, alors que dans l'*Alluaudia Humbertii* et le *Decaryia madagascariensis* ces formations cristallines sont beaucoup plus rares. Signalons également que dans l'*Alluaudiopsis fiherenensis* et dans l'*Alluaudia Humberti* il y a également des macles dans les cellules épidermiques.

On trouve encore dans le parenchyme cortical des *éléments* de soutien dont la disposition est variable suivant les espèces. Dans l'*Alluaudia Humbertii*, il y a de volumineuses cellules scléreuses, isolées et disséminées dans l'écorce, se distinguant très nettement par leur taille des éléments du parenchyme cortical qui les entourent. Par contre, dans le *Decaryia madagascariensis*, les éléments scléreux constituent des amas plus ou moins arrondis, formés à la fois de cellules et de fibres. Ces amas ont une localisation très précise. Ils sont situés dans la partie profonde de l'écorce et entre les poches mucilagineuses que nous avons signalées dans cette espèce. Dans l'*Alluaudiopsis fiherenensis* les paquets d'éléments scléreux, qui occupent la même position que dans le *Decaryia madagascariensis*, sont de plus grandes dimensions et ont une forme hémisphérique tout à fait caractéristique.

Le cylindre central offre moins de caractères variables que l'écorce. En effet il présente toujours un cercle continu de bois et de liber secondaires, avec rayons médullaires souvent lignifiés. Seul l'*Alluaudia Humbertii* présente un péricycle sclérifié formant un cercle continu.

En résumé, ces trois espèces nouvelles de Didiéréacées présentent dans leur ensemble des caractères anatomiques et microchimiques analogues à ceux qui ont été signalés, par Perrot et Guérin dans les espèces plus anciennement connues, ce qui prouve que toutes les plantes de cette famille présentent une unité anatomique indiscutable qui leur confère une originalité qu'elles ont également, aussi bien en ce qui concerne leur port que l'organisation de leur appareil reproducteur.

Mais, par ailleurs, chacune de ces espèces a, dans sa structure interne, ses caractères particuliers, en sorte que l'*anatomie permet de les distinguer les unes des autres*, aussi parfaitement que les caractères tirés de l'appareil végétatif, des inflorescences et des fleurs.

(1) Perrot et Guérin, *J. Bot.*, 17, 1903, p. 249.
(2) P. Choux, *Mém. Acad. malgache*, 17, 1934.
(3) H. Humbert et P. Choux, *Comptes rendus*, 199, 1934, p. 1651; *Bull. Soc. Bot. Fr.*, 82, 1935, p. 55-62.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Variation de l'aptitude à la survie après dessèchement, au cours de la germination des graines de Rutabaga.* Note de Mme **Camille Hubac**, présentée par M. Raoul Combes.

Après l'hydratation physique des graines commence la germination proprement dite : Au cours de celle-ci, l'aptitude à survivre après un dessèchement est soudainement perdue au moment où la croissance par auxèsis se développe et que le système vacuolaire s'est condensé en vacuoles de plus grande taille.

Des graines, mûres et séchées à l'air, de Rutabaga (1) *Brassica campestris*, var. *napobrassica* D. C., race « *à collet vert* » (Crucifères), trempées dans l'eau à 20° C, atteignent pratiquement un palier dans la montée de leur courbe d'hydratation au bout de 24 h; l'hydratation reprend de façon mesurable, environ 17 h plus tard; en même temps se manifeste extérieurement le début de la croissance de la plantule par auxèsis (élongation cellulaire), par la saillie de la radicule hors des téguments; c'est le fin de la « germination au sens restreint » définie par Evenari.

A partir du palier d'hydratation, correspondant sensiblement au maximum de l'hydratation physique de la graine, nous laissons les graines en contact avec l'eau à 20° C en les plaçant, dans un petit récipient clos, sur du sable quartzeux de Fontainebleau saturé d'eau distillée. D'heure en heure, nous retirons des lots successifs qui sont alors soumis à la dessiccation. Cette dernière est opérée dans les conditions suivantes : chaque lot, lors de son prélèvement, est placé dans une boîte de papier filtre posée dans un dessiccateur contenant du chlorure de calcium, à la température ambiante. La dessiccation est arrêtée lorsque le lot a atteint un poids voisin de celui qu'il avait initialement avant l'expérience. Ensuite les graines séchées sont conservées quelques heures au froid sec à 4° C jusqu'à ce que l'ensemble des lots à dessécher ait été préparé. Tous ces lots de graines séchées sont alors mis simultanément dans des boîtes de Pétri, sur gélose à 1,5 %. La germination se produit dans une étuve réglée à 20° C.

Nous avons résumé les résultats en un tableau qui définit les caractéristiques des lots ayant été desséchés à différents moments, au cours de la germination des plantules (tableau I).

L'observation des plantules est quotidienne, mais les résultats, exprimés dans le tableau I, correspondent à l'état final atteint après une semaine de germination. On observe des plantules normales, d'autres anormales et des graines mortes.

Les plantules anormales ont, en général, la racine principale nécrosée au collet; des racines de « suppléance » se développent au bas de l'hypocotyle, mais ces plantules finissent toujours par dépérir. On observe également des anomalies de la croissance de l'axe caulinaire, certaines de ces plantules présentant des cotylédons insérés à des niveaux différents.

TABLEAU I.

Heures supplémentaires d'imbibition à 20° C, à partir du début du palier de l'imbibition physique.

	(A).	(B).	(C).	Nombre de plantules normales.	Nombre de plantules anormales.	Nombre d'embryons morts.
Témoins (*)...	298	–	–	98	0	2
0 h.........	297	451	297	100	0	0
4	297	440	271	92	4	4
7	295	447	285	80	20	0
12	296	453	291	72	26	2
15	299	460	303	14	68	18
16	294	465	276	4	72	24
18	295	491	299	4	60	36
24	291	504	291	6	52	42
28	296	527	296	4	32	64
31	296	555	303	0	28	72
36	294	574	295	0	24	76
40	292	598	287	0	20	80
48	298	701	367	0	10	90
56	301	970	431	0	4	96

(A) Poids en milligrammes de 100 graines avant trempage.
(B) » » » au moment du prélèvement après imbibition.
(C) » » des mêmes graines après dessiccation.

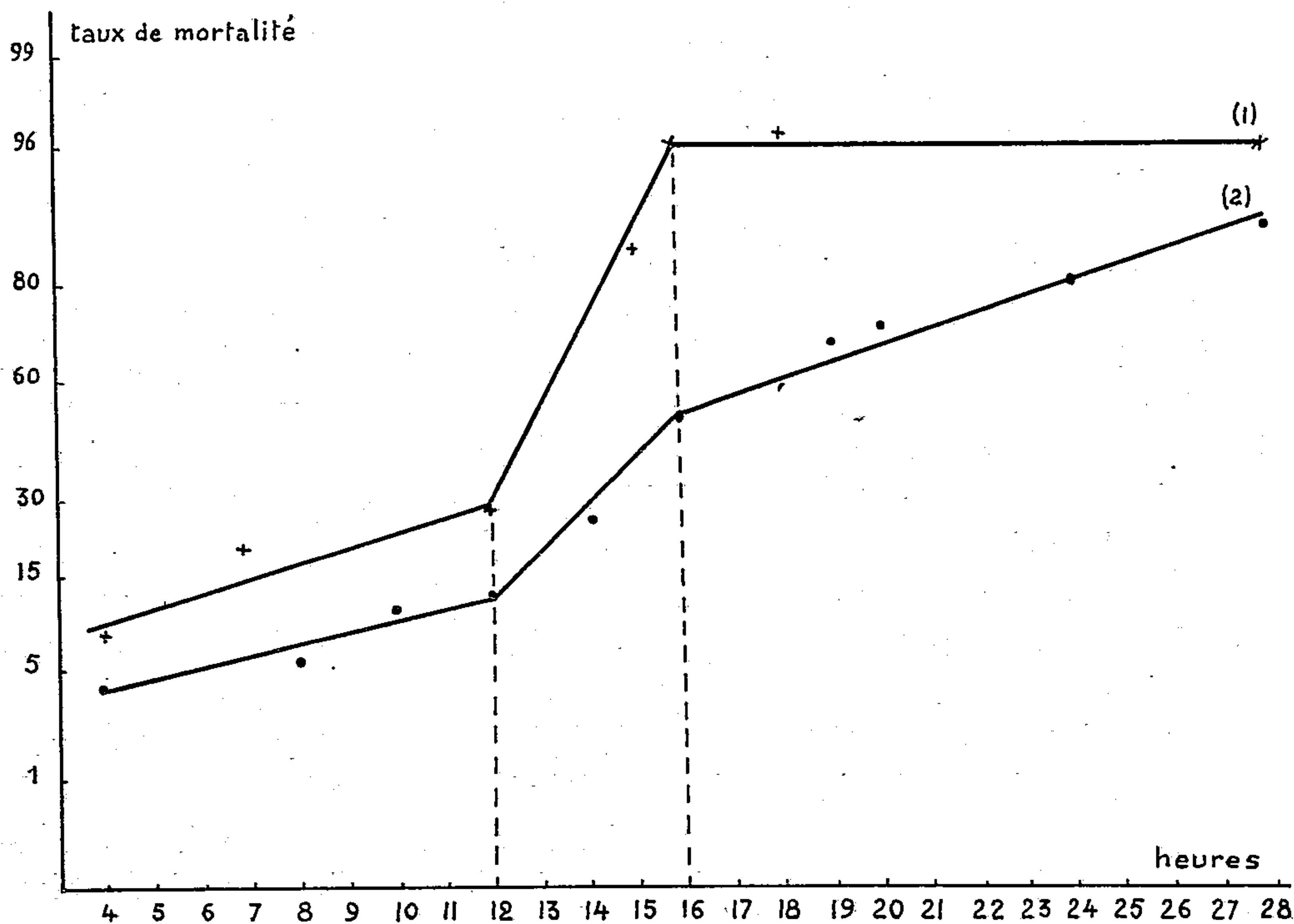
N. B. — Les quinze lots de graines de Rutabaga étudiés appartiennent à une population homogène dont le poids moyen de 100 graines est 296 mg ± 0,6. Les lots sont de 50 graines. L'expérience avait déjà été faite préalablement, mais en ne tenant compte que du taux de mortalité, sans définir le nombre de plantules anormales.

(*) Graines placées directement au germoir.

Entre la 12ᵉ et la 16ᵉ heure de trempage à 20° C, comptées à partir du début du palier de l'imbibition physique, les résultats font apparaître une chute soudaine du nombre d'embryons capables de supporter sans dommage un retour à l'état sec. Jusque vers la 24ᵉ heure, la majorité des embryons ne sont pas immédiatement tués par cette dessiccation, mais ils sont devenus incapables de donner des plantules normales, et ils meurent plus ou moins tard après un début de germination. Au-delà de la 24ᵉ heure de trempage, la dessiccation tue complètement la majorité des embryons.

Des observations histologiques et cytologiques des plantules montrent que, pendant cette durée critique qui commence à 20°, à la 12ᵉ heure après l'achèvement de l'imbibition physique, les cellules des parties non termi-

nales de la tigelle et surtout de la radicule, viennent de commencer à s'allonger (graduellement par auxèsis) et à montrer le grandissement des primordia de leurs vacuoles.



(1) Résultats correspondant à l'expérience précitée, en tenant compte, dans le taux de mortalité, du nombre de plantules anormales et du nombre d'embryons morts.
(2) Résultats correspondant à une autre expérience où le taux de mortalité ne fait intervenir que le nombre d'embryons morts.

Le phénomène apparaît avec une grande netteté dans le diagramme II où l'on a porté en ordonnées le taux probable de mortalité des différents lots et, en abscisses, le nombre d'heures de germination au moment du prélèvement, comptées comme ci-dessus. Sur ce diagramme apparaissent deux points singuliers, respectivement au bout de 12 h et de 16 h de germination, qui mettent en évidence l'apparition soudaine de la sensibilité des embryons à la dessiccation conduisant rapidement à la nécrose et à la mort de la majorité d'entre eux.

La droite de faible pente s'étale sur une période de 12 h. Elle correspond à un vacuome dispersé en nombreuses vacuoles. La discontinuité se manifeste au moment de la coalescence des gouttelettes vacuolaires en une ou plusieurs vacuoles.

([1]) En provenance de la Maison Vilmorin.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Influence de l'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique sur le métabolisme des acides aminés libres de tissus de Carotte cultivés* in vitro. Note de MM. **Yves Ménoret** et **Georges Morel**, présentée par M. Raoul Combes.

Le repiquage de tissus de Carotte cultivés *in vitro* s'accompagne d'une augmentation de la teneur en azote aminé libre qui est inhibée par le 2.4-dichlorophénoxyacétique.

L'effet de l'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique sur la teneur en azote total et sur les proportions relatives des différentes formes d'azote des tissus végétaux a été signalé par plusieurs auteurs. S. R. Freiberg et H. E. Clark ([1]) travaillant sur Soja ont noté une perte sensible de la teneur des feuilles en protéines, en même temps qu'un enrichissement de la tige et de la racine en azote soluble. L. E. Weller ([5]) a observé une diminution de l'azote total et de certains acides aminés dans les feuilles et les racines de Haricot traité par le 2.4-dichlorophénoxyacétique (2.4-DPA) tandis que sur le même matériel Sell et col. ([4]) signalent une notable augmentation des protéines de la tige.

Il a paru intéressant d'étudier l'action de ce régulateur de croissance sur les acides aminés solubles de tissus cultivés *in vitro* : la souche normale de Carotte de R. J. Gautheret ([2]) a été choisie de préférence à des ensemencements primaires dont une étude préalable avait montré l'hétérogénéité biochimique.

Des cultures âgées de 60 à 70 jours sont transplantées, c'est-à-dire repiquées sans fractionnement de la masse des tissus, sur des milieux nutritifs neufs comportant suivant le cas de l'acide indole acétique ou du 2.4-DPA. Dix cultures sont utilisées pour chaque essai. Au bout de 12 h, un, deux et quatre jours, les cultures sont pesées, puis plongées dans l'alcool 96° bouillant. La fraction soluble dans l'alcool est concentrée sous vide, délipidée à l'éther et enfin traitée par la Permutite 50 sous forme H^+. Après leur élution de la résine, les acides aminés sont dosés par chromatographie sur papier ([3]). Les dosages d'azote libre total ont été faits suivant la méthode de Kjeldahl.

Les résultats de cette étude sont résumés dans les figures et les tableaux ci-joints.

Le premier fait à remarquer est l'augmentation très nette de la teneur en azote aminé soluble qui suit la transplantation des cultures sur milieu neuf contenant de l'acide indole acétique à 10^{-8}; à la fin de l'expérience, cette concentration a plus que doublé. Il semblerait à première vue que la mise en contact de colonies tissulaires, ayant en partie épuisé leur milieu

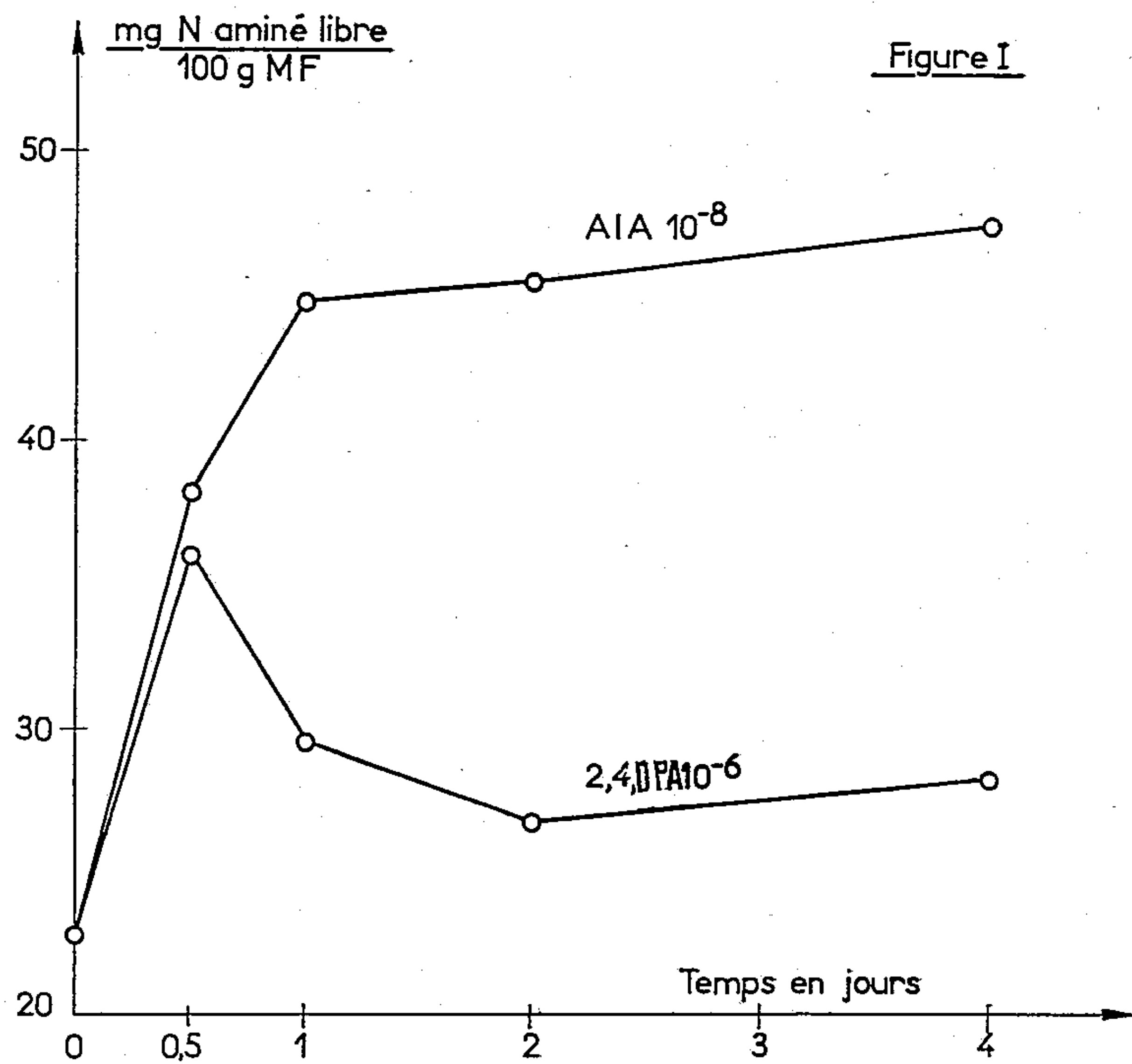


Fig. 1. — Variations de la teneur en acides aminés libres de tissus de carottes cultivés en présence d'acide indole acétique et d'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique, exprimée en % de matière fraîche.

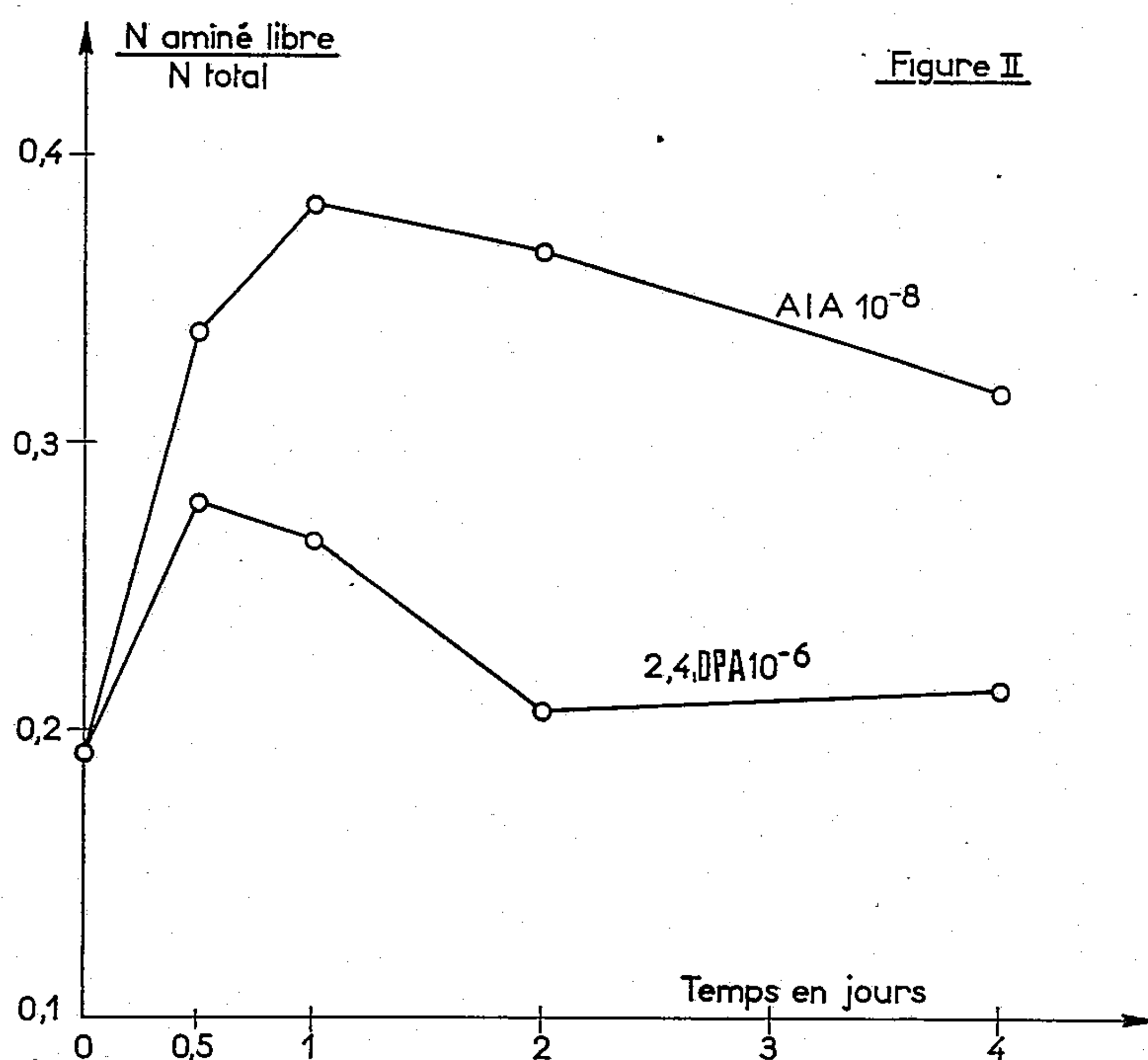


Fig. 2. — Variations du rapport $\frac{\text{azote aminé libre}}{\text{azote total}}$ de tissus de carottes cultivés en présence d'acide indole acétique et d'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique.

nutritif d'origine, avec un milieu neuf plus riche en nitrates, provoque une rapide assimilation d'azote dont témoignerait cet accroissement de l'azote libre. En fait, il n'en est rien car si la transplantation est réalisée sur un milieu sans azote minéral ni organique, mais contenant également de l'acide indole acétique (IAA) 10^{-8}, le même phénomène se produit : il faut donc admettre que l'azote ainsi formé est dissous aux dépens des protéines.

En présence d'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique, on observe dans les douze premières heures un phénomène comparable, mais rapidement la teneur en azote aminé diminue (*fig.* 1) et dès 24 h, le rapport (N aminé libre/N total) revient à la même valeur qu'au début de l'expérience (*fig.* 2). La même action du 2.4-DPA a été trouvée à 10^{-6} et à 10^{-8} mais plus atténuée à cette concentration; ainsi après deux jours de culture le rapport N aminé/N total est de 0,37 pour IAA 10^{-8}, 0,26 pour 2.4-DPA 10^{-8}, 0,21 pour 2.4-DPA 10^{-6} (tableau I).

TABLEAU I.

Azote libre et azote total exprimés en milligrammes d'azote pour 100 g M. F.

Temps en jours.	Milieu IAA 10^{-8}. N libre.	N total.	$\frac{\text{N libre}}{\text{N total}}$.	Milieu 2.4-DPA 10^{-6}. N libre.	N total.	$\frac{\text{N libre}}{\text{N total}}$.
0	22,8	119	0,19	–	–	–
1/2	38,2	113	0,34	36	129	0,28
1	44,8	117	0,38	29,5	111	0,27
2	45,5	124	0,37	26,7	129	0,21
4	47,5	150	0,32	28,2	132	0,21

TABLEAU II.

Acides aminés libres exprimés en milligrammes d'acide pour 100 g M. F.

	24 h sur IAA 10^{-8}.	24 h sur 2.4-DPA 10^{-6}.
Acide aspartique	12,4	7
» glutamique	23,5	15,2
Glutamine	12,9	4,8
Sérine	28,3	14,7
Glycine	3,6	2,7
Thréonine	5,1	3,7
Alanine	166	97,5
Amino butyrique	7,5	2,9
Valine	4,2	2,1

L'analyse chromatographique montre que l'ensemble des acides aminés participe à cet appauvrissement en azote soluble (tableau II). Il faut noter en particulier la diminution sensible de la teneur en alanine, qui représente la plus grande part de cet azote [3], ainsi que de l'acide gluta-

mique et de la sérine. Mais on peut dire que les proportions relatives des différents constituants de cette fraction libre sont peu modifiées.

Ces expériences montrent que le repiquage des tissus de Carotte cultivés *in vitro* est suivi par une dissolution de l'azote protéique. Nous nous proposons d'étudier les causes de ce phénomène et de rechercher si le 2.4-DPA agit simplement en l'inhibant ou bien au contraire en favorisant la protéosynthèse.

(1) *Plant. Physiology*, 30, 1955, p. 39.
(2) *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 188.
(3) Y. MENORET, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 488.
(4) *Plant. Physiology*, 24, 1949, p. 295.
(5) *Plant. Physiology*, 25, 1950, p. 289.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Évolution de l'arginine dans le tubercule de topinambour au cours du cycle végétatif*. Note de M. **HENRI DURANTON**, présentée par M. Raoul Combes.

L'arginine libre forme une part importante de la réserve azotée de certains organes végétaux à l'état de repos. On en rencontre de grandes quantités : soit dans les graines de certaines plantes — légumineuses comme le haricot ou le pois, conifères, comme le pin ou le sapin —; soit dans les racines ou rhizomes de certaines composées, comme la chicorée, le dahlia ou le topinambour.

Les rhizomes de cette dernière plante sont particulièrement riches en arginine. C'est ainsi que ceux de la variété Blanc commun peuvent en contenir, pendant le repos hivernal, plus de 300 mg pour 100 g de matière fraîche, ce qui représente environ 80 % de l'azote aminé libre des tissus. Cette teneur extrêmement élevée nous a incité à suivre l'évolution de cet amino-acide dans le rhizome au cours du cycle végétatif de la plante.

La technique que nous avons utilisée est la suivante :

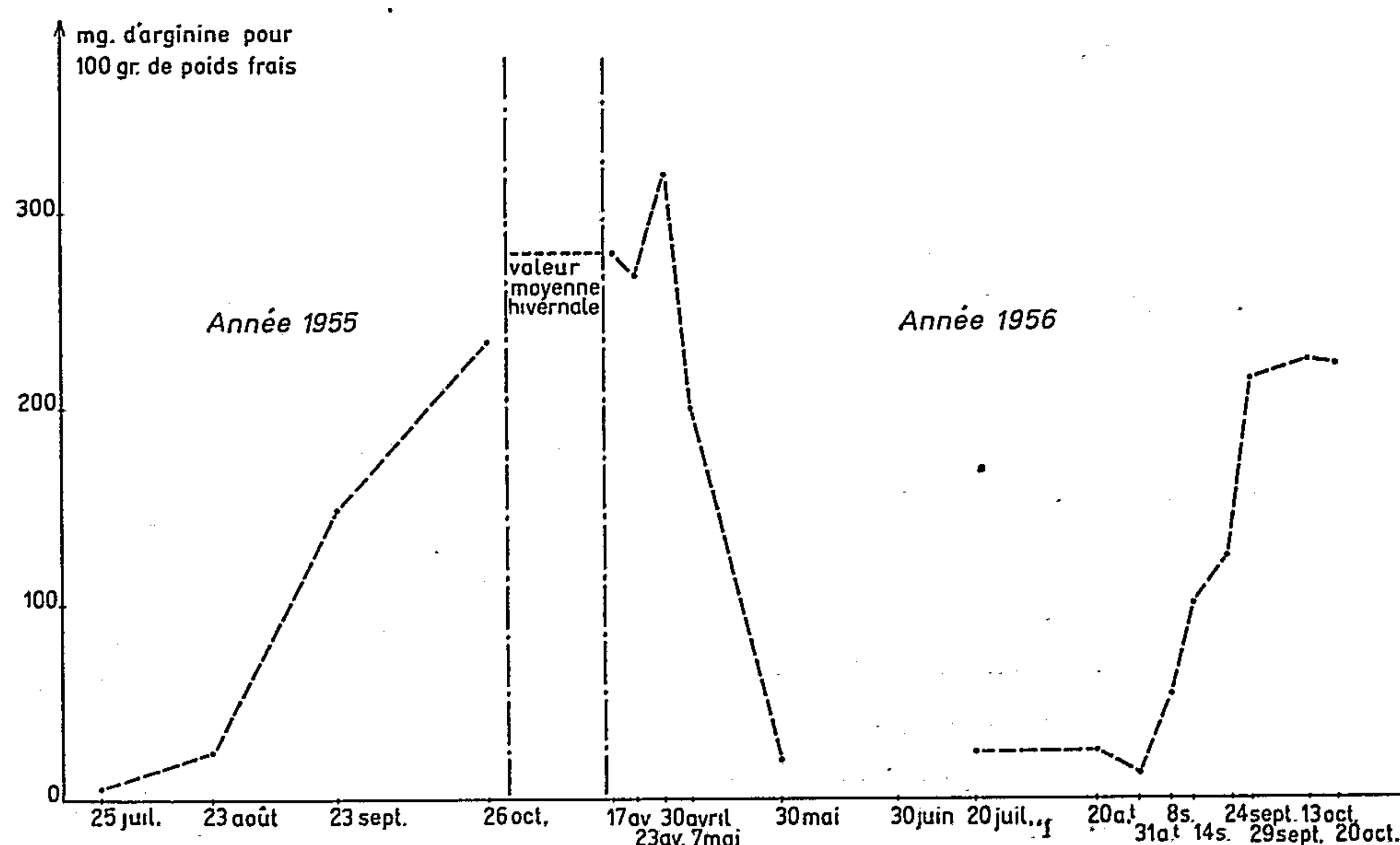
Le matériel prélevé en vue des analyses est fixé dans l'alcool bouillant pendant 5 mn et réduit à l'état de pulpe dans un broyeur à hélice. La pulpe, séparée de l'alcool, est soumise à trois dialyses de 24 h à la glacière en présence de toluène. Cette dialyse a pour but d'éliminer l'inuline présente en grande quantité et fort gênante pour les opérations suivantes.

On concentre alors, sous vide à sec, le dialysat, auquel on a ajouté l'alcool de fixation à une température inférieure à 45°.

Le résidu, qui contient les acides aminés, est ensuite repris par l'eau et passé sur Permutite 50 selon la technique de P. Boulanger et G. Bizerte (1). Les acides aminés fixés sur la résine sont élués par l'ammoniaque normale.

L'éluat est concentré à sec comme précédemment et les acides aminés repris par une solution d'acide acétique à 1 % dans un volume connu.

L'arginine est dosée colorimétriquement à l'aide de la réaction de Sakaguchi, selon la technique de H. T. Mac Pherson ([2]). Les résultats de ces analyses, consignés dans le graphique suivant, montrent clairement trois stades physiologiques différents. Nous voyons tout d'abord, pendant le repos hivernal, une teneur en arginine du rhizome extrêmement élevée,



Variations de la teneur en arginine des tubercules de Topinambour prélevés en plein champ au cours de l'année.

qui oscille suivant les années entre 250 à 330 mg pour 100 g de matière fraîche. Cette période va de fin septembre à début mai. A cette époque, la plante entre en végétation. L'arginine diminue rapidement et disparaît en moins d'un mois. Fin mai le vieux rhizome a épuisé ses réserves, tandis que la jeune plante se développe activement. C'est vers la mi-juillet qu'apparaissent les nouveaux rhizomes. Ils s'accroissent rapidement bien que leur teneur en arginine demeure extrêmement basse jusqu'au début septembre. A ce moment-là, brusquement, la teneur passe de 20 mg à sa valeur maximum de 300 mg pour 100 g de matière fraîche.

Or, le topinambour est une plante de jours courts. Il ne fleurit que lorsque la photopériode est inférieure à 13 h. Ses ébauches florales apparaissent précisément au moment où la synthèse de l'arginine est la plus intense. On peut donc se demander si cette synthèse n'est pas en relation avec la durée de l'éclairement.

Nous nous proposons, d'une part d'étudier les relations qui peuvent

exister entre ces deux phénomènes, et d'autre part de suivre les transformations que subit la molécule d'arginine au moment où le rhizome entre en végétation après le repos hivernal.

(1) *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 33, 1951, p. 1930.
(2) *Biochem. J.*, 40, 1946, p. 470.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Phosphorylation oxydative par les fractions mitochondriales de racines d'Orge.* Note de MM. **Gaston Ducet**, **Albert Jean Rosenberg**, Mlle **Geneviève Vandewalle** et M. **André Andrejew**, présentée par M. Lucien Plantefol.

L'inhibiteur naturel de la phosphorylation oxydative par les fractions mitochondriales de racines d'Orge semble être l'adénosine-triphosphatase. La présence de phosphate dans le milieu de préparation inhibe cette enzyme et permet d'obtenir une phosphorylation notable durant l'oxydation du succinate.

Dans une précédente Note (1), nous avions montré qu'il était possible de préparer des fractions mitochondriales de racines de Pois et de Blé ayant une phosphorylation oxydative notable avec le succinate comme substrat, tandis que les préparations de racines d'Orge ne donnaient qu'une phosphorylation très faible, malgré une activité oxydative comparable à celle des autres préparations. En relation avec cette très faible activité phosphorylante, nous avions observé une forte activité ATP-asique (2), deux à trois fois supérieure à celle des préparations de racines de Blé.

En vue de mieux observer la phosphorylation qui accompagne l'oxydation du succinate, nous avons diminué de 30 à 10 μM la quantité de phosphate présente dans les fioles de Warburg. Dans ces conditions le QO_2 reste élevé (450), mais nous avons constaté une déphosphorylation : 2,5 et 4,5 μM de (phosphore minéral) apparaissent après 10 et 30 mn d'incubation à 20°C. En présence de 30 μM de phosphate la déphosphorylation n'est que de 1 à 2 μM de Pm 30 mn.

Nous avons rapproché ces faits de ceux observés par Forti (3) concernant l'activité ATP-asique des mitochondries de Pois : en présence de Pm, l'ATP-ase est inhibée partiellement, l'inhibition étant proportionnelle à la quantité de phosphate présent.

Nous avons donc pensé à réaliser toutes les manipulations préparatives en présence de phosphate, le milieu de broyage et lavage ayant une concentration finale comprise entre 0,05 et 0,2 M. La fraction mitochondriale est finalement mise en suspension dans du saccharose 0,5 M. Les diverses manipulations et mesures sont conduites comme nous l'avons décrit dans la Note précédente (1). Nous avons utilisé ^{32}P, ce qui permet après séparation de Pm grâce à la solubilité de l'acide phosphomolybdique dans l'alcool isobutylique, de mesurer le phosphore incorporé dans les esters organiques.

Nous pouvons ainsi faire d'une part le bilan chimique du phosphore disparu, d'autre part mesurer le phosphore incorporé et par comparaison calculer l'activité ATP-asique durant la phosphorylation oxydative. Le résultat est en bonne concordance avec la mesure directe de l'activité ATP-asique.

Un premier essai sur fraction mitochondriale d'Orge, préparée en présence de phosphate 0,1 M avec 30 μM de Pm dans les fioles de Warburg, nous a donné en 20 mn une incorporation de 7 μM de Pm pour 6,3 μA de O_2 absorbés, soit un P/O de 1,11. La mesure de la radioactivité incorporée indique 5,5 μM de Pm, soit un P/O de 0,87. L'activité ATP-asique calculée pendant la phosphorylation est de 2 μM en 30 mn à 20° C. Celle mesurée directement donne 1,55 μM en 20 mn. Une concentration de 10^{-4} M de DNP découple complètement la phosphorylation, mesurée par voie chimique, alors que la mesure radiochimique indique une très faible incorporation. L'activité ATP-asique en présence de DNP empêche de voir une estérification du Pm, par la seule analyse chimique.

L'emploi simultané de l'analyse et de la mesure radiochimique nous a montré qu'après broyage en présence de phosphate, l'activité ATP-asique est diminuée et que le fluorure 0,01 M n'inhibe pas complètement cette enzyme. L'emploi du ^{32}P permet de voir une estérification réelle du Pm, même en présence d'une forte activité ATP-asique et si l'on calcule le P/O à partir des données radiochimiques, il est en général supérieur à celui observé par analyse chimique.

L'expérience suivante est typique des résultats que nous avons ainsi obtenus. Deux lots de racines de six jours (38 g) ont été broyés, l'un en présence, l'autre en absence de phosphate 0,1 M. Les activités oxydatives étaient respectivement 4,9 et 5,55 μA de O_2 en 20 mn, soit des QO_2 de 550 et 530. Les résultats d'analyse du phosphore sont donnés dans le tableau suivant.

	Pm initial (μM).	Pm final en absence de succinate (μM).	Pm incorporé ou libéré (μM) en 10 mn.	Pm incorporé ou libéré (μM) en 30 mn.	P/O 0-10 mn.	P/O 10-30 mn.
			1° *Broyage en présence de phosphate.*			
Dosage chimique.......	34,9	36	— 2,9	— 6,8	1,15	0,80
Dosage radiochimique...	–	–	— 2,9	— 6,95	1,18	0,84
ATP-ase calculée.......	–	1,1	0	0	–	–
ATP-ase mesurée.......	–	1,8	–	–	–	–
			2° *Broyage en absence de phosphate.*			
Dosage chimique.......	31,2	34,2	— 0,4	+ 0,7	0,07	0
Dosage radiochimique...	–	–	— 1,45	— 2,8	0,51	0,2
ATP-ase calculée.......	–	3,0	1,05	3,5	–	–
ATP-ase mesurée.......	–	4,4	–	–	–	–

Les P/O sont faibles (0,8 à 0,9), inférieurs à ceux observés pour les préparations de Pois et de Blé et nous trouvons qu'ils diminuent avec le temps malgré une oxydation régulière du succinate. Nous pensons que les faibles valeurs observées traduisent une instabilité de la structure des fractions mitochondriales de nos préparations.

Cette instabilité peut correspondre, soit à des conditions préparatives défectueuses, soit à une évolution des mitochondries pendant la croissance des racines.

(1) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1585.

(2) Nous utilisons les abréviations suivantes : ATP-ase, adénosine triphosphatase; Pm, phosphore minéral; P/O, rapport des μM de Pm estérifiés aux μA de O_2 consommés; QO_2 μl de O_2 consommés par milligramme de N et par heure.

(3) Forti, *Physiol. Plant.*, 10, 1957, p. 898.

(*Station de Physiologie végétale, Versailles.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action du 1.3-dichloropropane 1.2-dichloropropène, de la rindite et de la gibberelline, sur la germination des graines de l'Orobanche, parasite du tabac.* Note (*) de MM. **Camille Izard** et **Henri Hitier**, transmise par M. Pierre Dangeard.

Dès 1953 (1), la germination des graines de l'Orobanche parasite du tabac, a été obtenue *in vitro*, en présence de nicotinamide et de pyridoxine. En outre, des essais portant sur plusieurs centaines de milliers de graines ont montré qu'un certain nombre d'entre elles étaient susceptibles de germer spontanément sur eau pure, notamment au début de la belle saison et pendant l'été; ce phénomène reste pour le moment inexpliqué et ne paraît pas lié à l'âge des semences. Outre les recherches d'ordre biochimique (2), il a paru intéressant d'éprouver l'influence de diverses substances, en vue de rechercher une application pratique de lutte, soit en empêchant la germination, soit au contraire en la provoquant, avant l'installation des cultures. Parmi les composés susceptibles d'agir par émission de vapeurs, ont été retenus d'une part, le mélange 1.3-dichloropropane 1.2-dichloropropène (D. D.), déjà utilisé comme nématocide, et d'autre part, la rindite (monochlorhydrine de glycol, dichlorure d'éthylène, tétrachlorure de carbone, en proportions 7 : 3 : 1), complexe susceptible de lever la dormance. Enfin, des essais ont été effectués avec les gibberellines, celles-ci pouvant, *a priori*, provoquer la germination. La présente Note rend compte des résultats obtenus.

A. *Action du D. D. et de la rindite.* — Un sachet de calicot contenant

de 300 à 400 graines est introduit dans un tube (6 × 50 mm) au fond duquel est déposé 1/10 ml de D. D. ou de rindite; une mèche de papier filtre assure la diffusion. Les tubes bouchés et paraffinés sont laissés à l'étuve (24° C). Après des temps variables, les graines sont retirées et 200 d'entre elles sont repiquées sur papier filtre irrigué durant 10 jours par une solution de nicotinamide à 10 mg/l, puis par l'eau distillée. Les germoirs sont laissés à l'étuve (23-24°C) avec une illumination de 10-24 h (1700 lx).

Nombre de graines germées à l'obscurité.

Gibberelline (mg/l).	Nombre de jours. 6.	7.	10.	16.	18.	20.	24.	30.	% après 30 jours.
100	7	10	25	74	82	84	98	105	52,5
50	1	1	5	116	124	129	144	155	77,5
10	0	0	0	14	16	17	18	22	11
1	0	0	0	1	4	7	7	7	3,5
Témoin, H_2O	0	0	0	2	4	4	8	9	4,5

Nombre de graines germées à la lumière.

Gibberelline (mg/l).	Nombre de jours. 6.	7.	10.	16.	18.	20.	24.	30.	% après 30 jours.
100	0	1	7	91	97	102	110	113	56,5
50	0	0	0	77	94	97	106	108	54
10	0	0	0	19	20	22	25	28	14
1	0	0	0	1	1	4	8	11	5,5
Témoin, H_2O	0	0	0	6	6	6	9	9	4,5

Les premiers essais ont porté sur des lots de graines traitées pendant 1, 2, 3, 4, 6 et 8 jours. Les semences provenant des lots traités *n'ont pas germé* alors que tous les lots témoins ont donné des germinations, en proportions d'ailleurs variables : de 15 à 40 % après un mois. Des essais complémentaires portant sur des quantités de graines plus importantes, ont montré par la suite qu'un traitement de 24 h par le D. D. était insuffisant, quelques graines étant encore susceptibles de germer après un traitement de 4 jours. *In vitro*, la rindite s'est montrée supérieure au D. D. mais sa grande volatilité constitue un inconvénient certain dans le cas où le traitement du sol serait envisagé. Les essais ci-dessus ayant permis de mettre en évidence un effet toxique, il était nécessaire de s'assurer que des traitements de courte durée ne levaient pas la dormance; en fait, des expériences effectuées avec des lots de graines traitées pendant des durées comprises entre 1 mn et 24 h, ont, d'une part, montré que le D. D. et la rindite n'augmentaient pas le pouvoir germinatif et d'autre part, qu'un traitement au moins égal à 24 h était nécessaire pour obtenir une inhibition appréciable. Enfin, il a été constaté que l'humidification

préalable des graines, les rendait plus sensibles à l'action toxique des deux produits expérimentés.

B. *Action de la gibberelline.* — La gibberelline, mélange à 10 % des gibberellines A, X (Rhône-Poulenc), a seule été utilisée, suivant le protocole indiqué ci-après : les graines humidifiées par l'eau bidistillée sont laissées 24 h à l'étuve réglée à 28° C et à l'obscurité; 200 d'entre elles sont ensuite repiquées une à une, sur papier filtre alimenté par la solution de gibberelline. Celle-ci a été utilisée à raison de 100, 50, 10 et 1 mg de produit pur par litre. Chaque essai comprenait deux séries : l'une éclairée 8 h sur 24 (1700 lx), l'autre restant à l'obscurité ($t = 23\text{-}24°$ C). Tous les témoins correspondants étaient cultivées sur eau pure. Dès le 6e ou le 7e jour, les graines commencèrent à germer sur les plus fortes concentrations, aussi bien à la lumière qu'à l'obscurité. Par la suite, le nombre de graines germées augmenta régulièrement, notamment entre le 10e et le 16e jour, pour atteindre des valeurs relativement élevées.

Les résultats ci-dessus ont été confirmés dans l'ensemble par des essais en retour.

Conclusion. — *In vitro* et sous certaines conditions expérimentales, le mélange 1.3-dichloropropane 1.2-dichloropropène, ainsi que la rindite, agissent comme inhibiteurs de germination. La gibberelline lève la dormance des graines du parasite, aussi bien à la lumière qu'à l'obscurité.

(*) Séance du 28 avril 1958.

(1) C. Izard et H. Hitier, *Acad. Agr. France*, 17 juin 1953; *VIIIe Congr. Intern. Bot.*, 11-12, Paris, 1954.

(2) C. Izard et J. Masquelier, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1454.

(*Institut expérimental des Tabacs, Bergerac.*)

PHYSIOLOGIE. — *Influence de l'ingestion de divers composés glucidiques sur l'élimination d'acides organiques par l'urine.* Note de M. **Paul Fournier**, et Mlle **Alice Digaud**, présentée par M. Robert Courrier.

L'ingestion, par le jeune Rat, de lactose, de mannose, de xylose ou d'inositol cause un accroissement de l'excrétion urinaire de certains acides organiques. Cet accroissement concerne les acides du cycle tricarboxylique, à l'exclusion d'autres acides comme les acides pyruvique et hippurique.

L'étude de l'effet de l'ingestion de divers composés sur la rétention du calcium et sur le développement du squelette a permis à l'un de nous de réunir les composés les plus actifs dans un groupe de composés de structure. Ce groupe comprend le lactose, divers constituants des membranes végétales et des téguments des Arthropodes tels que le xylose, le mannose,

la glucosamine, ainsi que d'autres substances parmi lesquelles l'inositol ([1]).

La manifestation d'un pouvoir ostéogène n'est pas la seule particularité de l'action des composés de structure. L'ingestion de l'un quelconque d'entre eux provoque, chez le Rat, une forte augmentation de la teneur de l'urine en calcium, en acide α-cétoglutarique ([2]) et en acide citrique ([3]). En plus de celle de ces deux acides, l'excrétion urinaire d'autres acides du cycle de Krebs est augmentée du fait de l'administration de lactose ([4]).

Nous recherchons présentement l'influence de l'ingestion de divers composés glucidiques sur l'élimination d'acides organiques par l'urine.

Des rats albinos d'un poids de 60 g sont répartis en cinq lots de six. Ceux du lot 1, dit lot amidon, reçoivent un régime de composition centésimale suivante : amidon, 79,5; caséine, 6; huile d'arachide, 8; levure sèche, 3; mélange salin, 3; TiO_2, 0,5. De plus, chaque rat reçoit trois gouttes d'huile de foie de morue par semaine. Le régime des rats des autres lots diffère du précédent par la substitution, à une proportion équivalente d'amidon, de 12 % de lactose (lot 2), de 10 % de mannose (lot 3), de 6 % de D-xylose ou de méso-inositol (lots 4 et 5).

L'expérience dure quatre semaines. Deux fois chaque semaine, les urines de deux jours consécutifs sont recueillies; celles des rats d'un même lot sont mélangées. L'analyse des urines porte, d'une part, sur le dosage de l'acide citrique ([5]), des acides pyruvique et α-cétoglutarique ([4]), du calcium par une technique oxalo-manganimétrique classique, et, d'autre part, sur la recherche des acides organiques au moyen de techniques de séparation chromatographique décrites antérieurement ([4]).

TABLEAU I.

Influence de l'ingestion de divers composés glucidiques sur la teneur des urines en calcium et en certains acides organiques.

Nature des corps dosés.	Moment de l'expérience.	Résultats des dosages (en mg par rat et par jour). — Désignation des lots d'origine des urines.				
		1. Amidon.	2. Lactose.	3. Mannose.	4. Xylose.	5. Inositol.
Calcium	12e jour	1,9	3,4	6,8	4,8	3,3
	24e »	2,3	5	10,7	5,1	4,9
Acide citrique	12e »	3,8	8	17,2	12,6	10,6
	24e »	5,7	15,4	26,3	16,8	17,4
» pyruvique	12e »	0,2	0,25	0,27	0,23	0,25
	24e »	0,44	0,45	0,36	0,41	0,34
» cétoglutarique	12e »	3,2	4,2	6,5	5,4	5
	24e »	3,3	8,6	17,1	9,4	8,3

Les résultats rassemblés dans le tableau I correspondent aux dosages effectués dans les urines récoltées en milieu (12e jour) et en fin (24e jour)

d'expérience. Ces résultats montrent que l'urine des rats qui ingèrent du lactose, du mannose, du xylose ou de l'inositol contiennent beaucoup plus de calcium, d'acide citrique et d'acide α-cétoglutarique que l'urine des animaux dont le seul glucide alimentaire est l'amidon. Par contre, en tous temps de l'expérience, la teneur de l'urine en acide pyruvique est pratiquement la même pour tous les lots.

A chaque analyse d'urine ont été préparés, pour chaque lot, au moins deux chromatogrammes révélés différemment. Soit, par lot, pour la durée de l'expérience, une collection d'environ 20 préparations sur chacune desquelles le degré de présence des divers acides a été évalué, d'après la grandeur et la coloration des taches qu'ils fournissent, au moyen d'une notation arbitraire échelonnée de zéro lorsque l'acide est absent à +++ lorsqu'il est abondant. Le quotient du nombre de + par le nombre de préparations examinées fournit un degré de présence moyen dont le signe est porté au tableau II. L'examen de ce tableau montre que l'ingestion de lactose, de mannose, de xylose ou d'inositol cause un fort accroissement de la teneur des urines, non seulement en acides citrique et α-cétoglutarique, mais aussi en acides aconitique, succinique, fumarique et malique. Seul l'acide hippurique apparaît de façon semblable sur les chromatogrammes des urines provenant des différents lots.

TABLEAU II.

Influence de l'ingestion de divers composés glucidiques sur l'excrétion urinaire d'acides organiques.

Nature des acides.	Valeur des R_f. — Solvant alcalin.	acide.	Résultats de l'observation des chromatogrammes. — Désignation des lots d'origine des urines. 1. Amidon.	2. Lactose.	3. Mannose.	4. Xylose.	5. Inositol.
Citrique........	0,23	0,31	+	++	+++	+++	++
Aconitique......	0,31	0,75	0, +	+	++	+	+
Cétoglutarique...	0,51	0,54	0, +	+	+++	++	++
Succinique......	0,47	0,66	0	0, +	+	+	0, +
Fumarique......	0,51	0,84	0, +	+	++	+	+
Malique.........	0,40	0,43	0, +	+	+++	++	++
Hippurique (*)...	0,77	0,85	++	++	++	++	+++

(*) Les résultats relatifs à l'acide hippurique proviennent de l'observation des chromatogrammes révélés selon le procédé décrit par Gaffney et coll. ([7]).

Les divers signes indiquent que, sur les chromatogrammes, l'acide est absent (0), qu'il est présent en quantité faible (+), notable (++) ou abondante (+++).

Quelles sont les raisons de l'accroissement simultané de la teneur des urines en Ca et en certains acides organiques qui tous appartiennent au cycle tricarboxylique de Krebs ? Il ne peut s'agir d'un simple phénomène de neutralisation puisque l'augmentation de l'excrétion calcique n'est

accompagnée, spécifiquement, que par celle d'acides fonctionnellement apparentés, à l'exclusion d'autres acides comme les acides pyruvique et hippurique. A propos de ces modifications de composition urinaire, on doit retenir d'abord que la quantité de calcium en transit dans les tissus est augmentée du fait de l'ingestion de tout composé de structure, ensuite que l'ion calcium est un inhibiteur de certaines enzymes du cycle de Krebs ([8]).

La présence d'acides du cycle tricarboxylique chez certains micro-organismes où ils n'ont pas de fonction respiratoire notable a été interprétée par Krebs comme une indication du rôle que jouent ces acides dans les processus de synthèse ([9]). L'existence, chez le Mammifère, de relations entre ces mêmes acides et certains glucides doués de propriétés ostéogènes n'indiquerait-elle pas l'importance plus générale de la participation au métabolisme plastique des acides du cycle tricarboxylique?

([1]) P. FOURNIER, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 182.
([2]) P. FOURNIER et A. DIGAUD, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1221.
([3]) P. FOURNIER et Y. DUPUIS, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1749.
([4]) P. FOURNIER et A. DIGAUD, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2380.
([5]) H. WEIL-MALHERBE et A. BONE, *Biochem. J.*, 45, 1949, p. 377.
([6]) S. DATTA, H. HARRIS et K. REES, *Biochem. J.*, 46, 1950, p. 36.
([7]) G. W. GAFFNEY, K. SCHREIER, N. DIFFERANTE et K. I. ALTMAN, *J. Biol. Chem.*, 206, 1954, p. 695.
([8]) F. BREUSCH et R. TULUS, *Arch. of Biochem.*, 9, 1946, p. 305.
([9]) H. A. KREBS, *Symposium sur le cycle tricarboxylique*, 2e Congrès int. de Bioch., Paris, 1952, p. 42.

(*Laboratoire de Physiologie de la Nutrition du C. N. R. S.*, 16, *rue de l'Estrapade, Paris*, 5e.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Corticotrophines d'origine bactérienne. Mise en évidence de leur action,* in vivo, *chez le Rat hypophysectomisé et* in vitro *par le test de Saffran.* Note (*) de MM. **Louis Chedid** et **Fernand Boyer**, présentée par M. Robert Courrier.

Des résultats antérieurs nous ont démontré qu'il existe dans différentes bactéries une substance non toxique capable de provoquer la déplétion de l'ascorbie surrénalienne du Rat prétraité à l'hydrocortisone.

Dans le présent travail, nous montrons que ces extraits possèdent une action corticotrope véritable, chez le Rat hypophysectomisé et même *in vitro*.

Nous avons constaté antérieurement que certaines endotoxines bactériennes (extraites par la méthode de Boivin à partir de souches lisses de germes Gram négatif) possèdent une action corticomimétique très marquée et que cette activité hormonale est conservée chez les échantillons partiellement détoxifiés ([1]).

Depuis, nous avons trouvé que certains micro-organismes non pathogènes et faiblement toxiques (souches rugueuses), possèdent aussi un pouvoir corticotrope très élevé. Nous avons obtenu, par exemple à partir d'une souche typhique rugueuse (R 2) un produit non toxique et hormonalement très actif. Tous ces résultats, ainsi que les procédés d'extraction, seront publiés incessamment ([2]).

Dans ces travaux antérieurs, l'action corticomimétique était mise en évidence chez le Rat prétraité à l'hydrocortisone (test de Porter). On sait que, dans ces conditions, seules les corticotrophines (ACTH) et les substances hypophyso-stimulantes (CRF) provoquent la diminution du taux d'acide ascorbique surrénalien, à l'exclusion des agressions non spécifiques.

Les résultats que nous apportons ici concernent l'activité d'extraits bruts d'une souche typhique lisse (Ty 2) et d'une souche rugueuse (R 2 IF), cinq fois moins toxique. Ils démontrent que ces extraits sont doués d'une activité corticotrope véritable puisqu'ils agissent sur la corticosurrénale en l'absence d'hypophyse *in vivo*, et même *in vitro*.

1. *Action chez le Rat hypophysectomisé* (*test de Sayers*). — Des rats mâles (Wistar) pesant environ 150 g, sont hypophysectomisés. Le lendemain, leur surrénale gauche est enlevée sous anesthésie légère à l'éther et l'extrait à doser est injecté dans la veine fémorale (les témoins reçoivent de l'eau physiologique). 1 h après l'injection, les animaux sont sacrifiés et leur surrénale droite est prélevée. Pour évaluer leur contenu en acide ascorbique les deux glandes sont pesées et broyées dans une solution contenant 4 % d'acide trichloracétique et 2 % d'acide métaphosphorique. Le dosage est basé sur la décoloration du dichlorophénol-indophénol, la lecture se faisant à l'électrophotomètre de Coleman préalablement étalonné avec des concentrations connues de vitamine C. La déplétion est égale à la différence entre les teneurs des deux surrénales en acide ascorbique exprimées en microgrammes pour 100 mg de glande fraîche.

TABLEAU I.

	Nombre d'animaux.	Déplétion moyenne de l'ascorbie surrénalienne en μg/100 mg.	%	Probabilité d'erreur.
Témoins	6	+ 8	+ 1,2	–
Ty2	6	—165	—23	0,01
R 2 IF	9	—157	—22,5	0,01

Ce tableau démontre que la souche lisse comme la souche rugueuse possède une action corticotrope en l'absence d'hypophyse. Pour nous assurer que le produit bactérien agit sans être transformé par l'organisme

nous avons recherché son activité *in vitro* en le faisant incuber avec des fragments de surrénale suivant la technique de Saffran.

2. *Action corticotrope* in vitro (*test de Saffran*). — Cette technique consiste à répartir dans huit fioles de Warburg des fragments de surrénales prélevées chez huit rats anesthésiés au nembutal. L'incubation se fait dans du liquide de Krebs Ringer pendant 2 h à 38° en présence d'ACTH ou du produit à doser. 1 ml du liquide d'incubation est ensuite extrait au dichlorométhane distillé et les Δ-4.3-cétostéroïdes contenus dans la phase organique sont mesurés au spectrophotomètre de Beckman en déterminant la différence des absorptions à 240 et 255 μ qu'on rapporte à 10 mg de poids frais de surrénale. On trouvera tous les détails de la méthode dans la publication de Saffran et Schally ([3]).

Résultats. — Dans une première expérience nous avons ajouté à l'ACTH 0,8 mg de R 2 IF (dans les fioles 5 à 8) pour nous assurer que ce produit ne possédait pas une action toxique capable de nuire à la sécrétion de la glande en survie.

TABLEAU II.

Fiole n°	Poids des surrénales.	Extraits.	E(240)-E(255) pour 10 mg de surrénale.	
1	19,7	ACTH (*) (3 mu)	32	34,7
2	21,4		37,4	
3	20,3	ACTH (9 mu)	34,5	44,7
4	19,5		55	
5	18	ACTH (2 mu) + R 2 IF (0,8 mg)	61,5	59,7
6	18,8		58	
7	20,4	ACTH (9 mu) + R 2 IF (0,8 mg)	62,3	59,6
8	19,5		57	

(*) ACTH (3 mu) = 3 milliunités d'ACTH U. S. P.

On voit sur ce tableau qu'il existe une pente de réponse à l'ACTH et que le produit R 2 IF potentialise l'action de l'hormone hypophysaire.

Dans une deuxième expérience nous avons cherché à doser le produit R 2 IF en comparant l'action des deux doses, 0,8 et 2,4 mg, à celle de 3 et 9 mu d'ACTH.

Le tableau III permet de constater que R 2 IF provoque une importante libération des Δ-4.3-cétostéroïdes et que celle-ci est proportionnelle à la dose comme dans le cas de l'ACTH.

Conclusion. — Nous avions préalablement constaté qu'il existe des produits d'origine bactérienne capables de stimuler la surrénale de manière spécifique chez le Rat prétraité à l'hydrocortisone.

Le fait que ces produits agissent chez l'animal hypophysectomisé et même *in vitro*, au contact d'une surrénale en survie, incline à penser qu'il

existe une parenté physiologique étroite entre la substance bactérienne et le produit de sécrétion hypophysaire.

TABLEAU III.

Fiole n°	Poids des surrénales.	Extraits.	E (240)-E (255) pour 10 mg de surrénale.	
1	23,1	ACTH (3 mu)	26,4	24,4
2	22,4		22,4	
3	21,2	ACTH (9 mu)	34	35,7
4	21,9		37,4	
5	22,3	R2IF (0,8 mg)	39,4	38,1
6	22,6		36,7	
7	21,5	R2IF (2,4 mg)	118	108
8	22,7		98	

De plus, comme nous avons réussi à obtenir en abondance, à partir de certaines souches, des produits physiologiquement actifs et non toxiques (²), il est possible que nous détenions par ce moyen une source intéressante de produits hormonaux.

(*) Séance du 28 avril 1958.
(¹) Note déposée à l'Académie des Sciences sous pli cacheté le 20 mai 1957.
(²) Note déposée à l'Académie des Sciences sous pli cacheté le 6 janvier 1958.
( ) M. SAFFRAN et A. V. SCHALLY, *Endocrinol.*, 56, 1955, p. 523.

(Collège de France, Laboratoire d'Endocrinologie et Institut Pasteur, Chimie Thérapeutique B.)

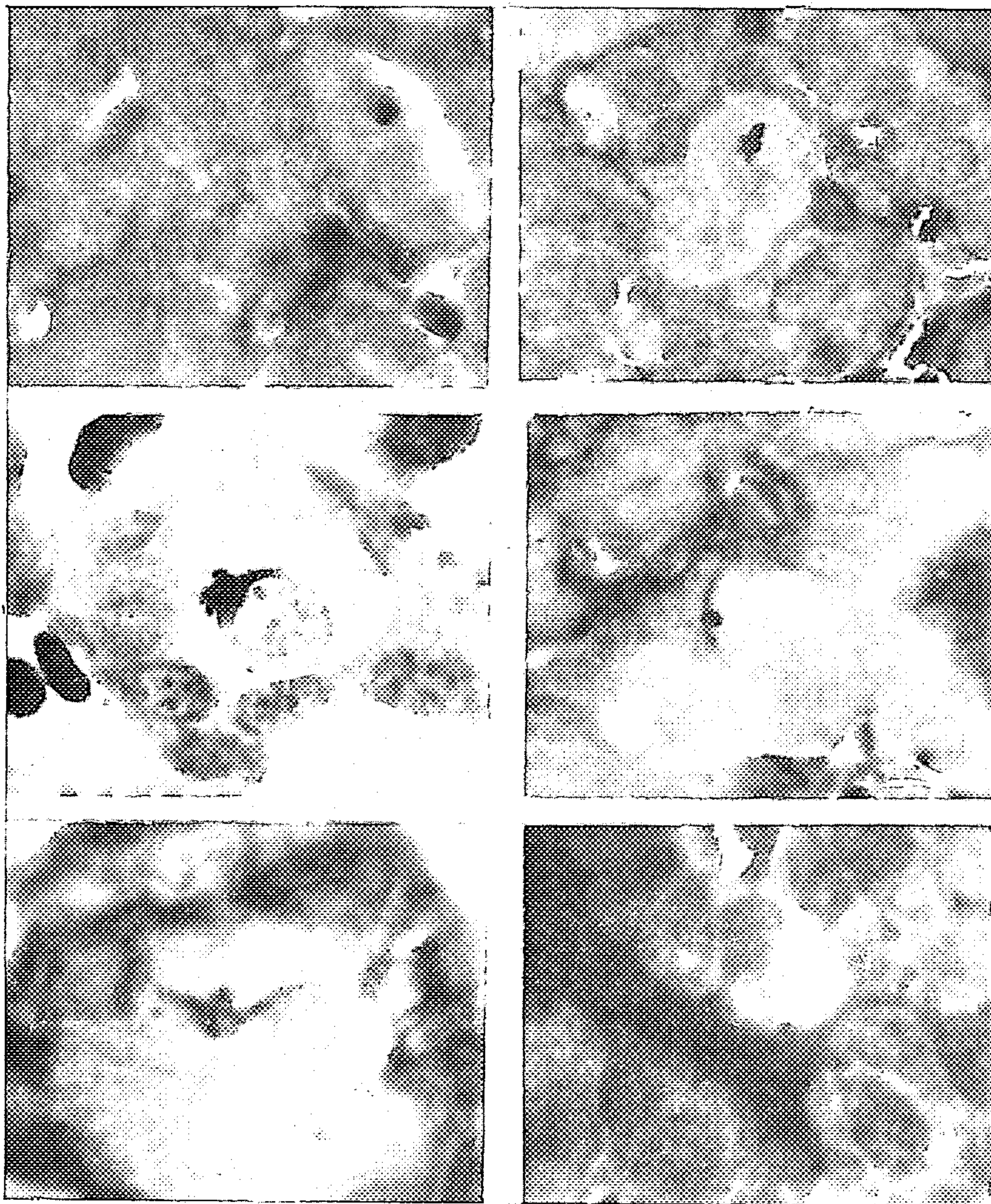
CYTOLOGIE. — *Phénomènes de sécrétion nucléaire observés dans la thyroïde de mammifères.* Note de M. LOUIS DUMONT (¹), présentée par M. Robert Courrier.

L'existence de vacuoles intranucléaires, sortes de nucléole hypertrophié, peu chromophile, dont le contenu vient s'ouvrir dans le cytoplasme a déjà été signalée dans la thyroïde, surtout dans la glande en hyperactivité [Florentin, 1932 (²)].

C'est sur un phénomène assez différent que nous voulons attirer l'attention.

Dans la thyroïde du jeune chien (moins de trois mois) il existe entre les follicules thyroïdiens de nombreux amas interstitiels formés de cellules claires plus volumineuses que les cellules folliculaires : « cellules grises » de Godwin (1936) (³) que cet auteur rattache au corps ultimo-branchial. La nature de ces cellules n'est pas connue avec certitude et il n'est pas

exclu qu'elles représentent un matériel, non encore différencié, qui évoluera ultérieurement en follicule thyroïdien. On constate en effet que le



Thyroïde de jeune chien.
Helly suivi de postchromisation. Azan.
La sécrétion d'origine nucléaire très fortement colorée par l'azocarmin,
peut être suivie depuis le nucléole jusqu'à l'interstice séparant les « cellules grises ».
Dans le follicule constitué à l'emplacement normal des bandelettes obturantes on observe la même coloration.

nombre de ces cellules se réduit progressivement à mesure que la structure folliculaire devient prépondérante et quasi-exclusive dans la thyroïde.

Après fixation au mélange de Helly et postchromisation la coloration de Azan montre dans ces cellules l'existence fréquente d'une substance

très intensément colorée par l'azocarmin. Cette substance peut être intranucléolaire-juxta-nucléaire (sous forme d'un épaississement de la membrane nucléaire débordant largement vers l'intérieur et l'extérieur du noyau) — intracytoplasmique — et également sous forme d'un très mince liséré apical en regard de l'interstice qui existe entre les cellules grises. L'origine nucléaire de cette substance ne semble donc pas douteuse.

Cette sécrétion présente une très grande affinité pour l'hématoxyline (Regaud); la coloration de Mallory (fuchsine acide-bleu d'aniline) fait apparaître un mélange de cyanophilie et de fuchsinophilie : masse juxta-nucléaire bleu très foncé, mais rouge en son centre.

Cette substance est P. A. S. négative. D'autres études histochimiques actuellement entreprises se trouvent limitées par la difficulté d'observer le phénomène de sécrétion quand on utilise une autre méthode de fixation.

Nous ne sommes pas en mesure actuellement de trouver une signification à ce phénomène de sécrétion nucléaire.

Nous pouvons cependant observer que si la colloïde des follicules thyroïdiens constitués ne présente jamais la même affinité pour l'azocarmin, il existe constamment à l'emplacement normal des « bandelettes obturantes » une localisation très azocarminophile et que cette localisation pénètre assez profondément entre deux cellules contiguës lorsqu'il s'agit de follicules de petites dimensions. On pourrait envisager que cette sécrétion nucléaire serait le prélude à la transformation d'un îlot de « cellules grises » en follicule thyroïdien.

Un phénomène de sécrétion nucléaire — semble-t-il très comparable — observé chez le fœtus (chien-cobaye) pourrait intervenir également au cours de l'histogénèse des follicules thyroïdiens pendant la vie fœtale (recherches en cours).

(1) Collaboration technique de Mlle M. T. Rameaux.

(2) P. Florentin, *La glande thyroïde des mammifères* (*Thèse*, Nancy, 1932).

(3) M. C. Godwin, *Amer. J. Anat.*, 1936-1937, p. 60-299.

(*Laboratoire d'Histologie, Faculté de Médecine, Lyon.*)

EMBRYOLOGIE. — *Mise en évidence chez les Arachnides de phénomènes induisant l'apparition de cellules à caractères nerveux.* Note de M. **Roland Legendre**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

De nombreux auteurs [dont H. Viallanes (1), A. Binet (2), Ch. Pérez (3), F. Henneguy (4), J. Sanchez y Sanchez (5)] ont étudié les changements anatomiques et histologiques du système nerveux des Arthropodes au cours de la métamorphose. Cette période d'intense transformation physiolo-

gique entraîne tout d'abord un accroissement de taille des éléments neuroniques et ensuite une augmentation sensible de la longueur des nerfs périphériques.

Si l'augmentation en volume du neurone s'explique facilement par une assimilation croissante de la cellule, il semble beaucoup plus difficile de donner une explication satisfaisante de l'allongement des fibres nerveuses; tour à tour, les hypothèses les plus diverses ont été avancées pour expliquer ce phénomène. Pour l'école embryologique russe du début du siècle, les fibres nerveuses seraient capables de s'adjoindre des éléments étrangers par véritable phagocytose, les tissus ainsi assimilés serviraient à augmenter la longueur des fibres. Pour G. Sorokina-Agafanova ([6]), il y aurait (tout au moins chez le Coléoptère *Tenebrio molitor*) une fragmentation amitotique des noyaux des neurones générateurs de fibres, chacun de ces noyaux-fils donnerait, au cours de la métamorphose, une nouvelle fibre, ce qui augmenterait le volume et la taille du faisceau nerveux préexistant. Plus récemment, P. Debaisieux ([7]) reprend l'étude du système nerveux pendant la métamorphose chez divers Crustacés et arrive à des conclusions voisines de celles ci-dessus exposées.

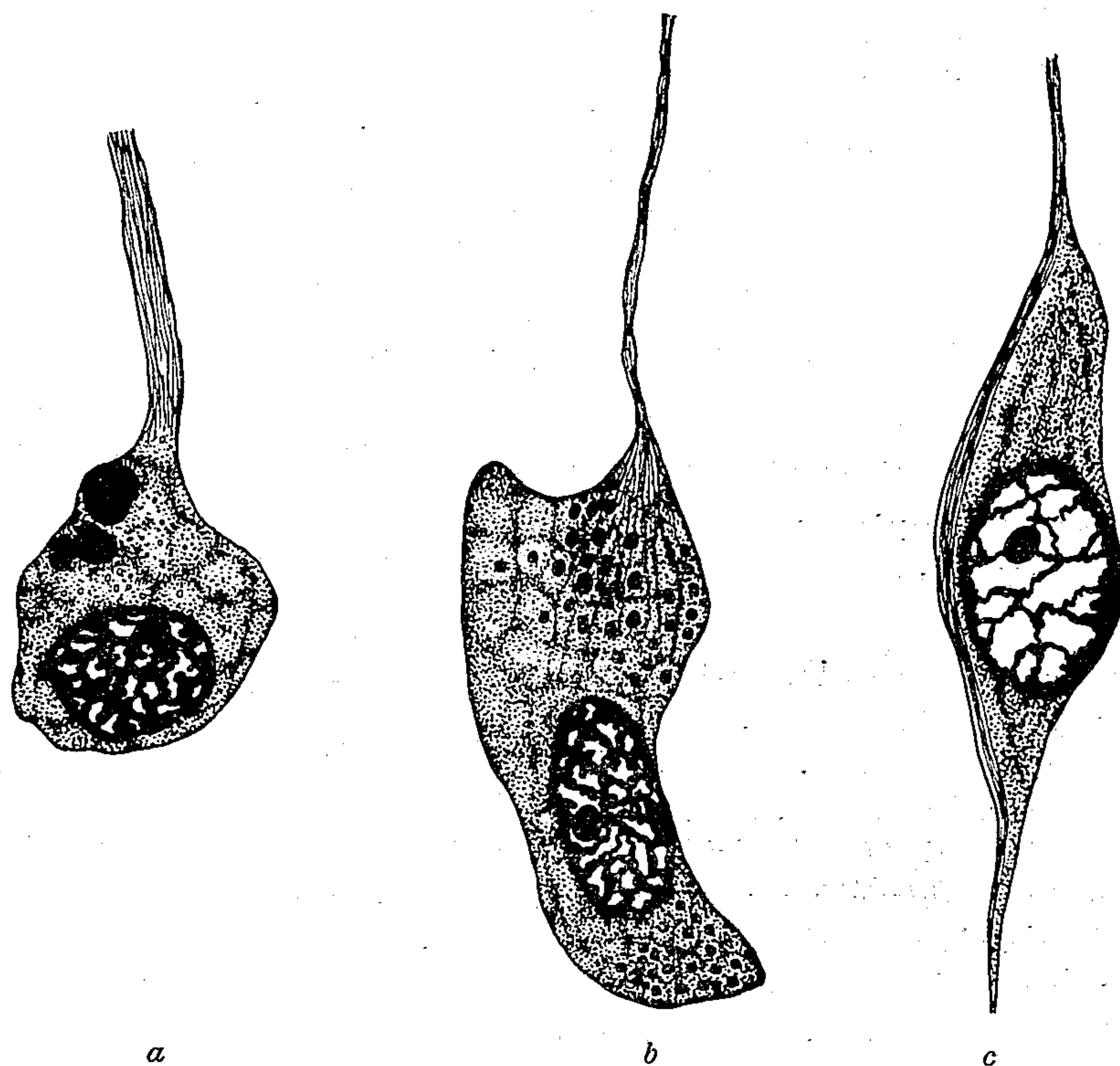
Au cours d'une étude d'ensemble du système nerveux des Araignées ([8]), nous avons pu, chez des représentants de la famille des *Salticidæ* (*Salticus scenicus* [Cl.]), observer des phénomènes de capture d'éléments d'origine non-ectodermique par des faisceaux de fibres nerveuses.

Il existe à l'avant du prosoma de toutes les Araignées une plage de cellules d'origine mésodermique, présentant tous les caractères de cellules endocrines. J. Millot ([9]) les a, le premier, identifiées et parfaitement étudiées. Les caractères histophysiologiques et anatomiques de cette formation, ainsi que ses variations au cours du cycle d'intermue nous ont incité à envisager son intervention dans le mécanisme physiologique de la mue chez tous les Aranéides. Nous avons proposé le nom d'*organe antérieur* pour qualifier ce groupe de cellules endocrines prosomatiques. Ces organes antérieurs sont toujours richement innervés par un nerf médian impair (provenant de la partie ventrale du ganglion des pédipalpes) et par des ramifications du nerf segmentaire allant innerver les pédipalpes.

Chez les *Salticidæ* (comme d'ailleurs chez les représentants d'autres familles que nous avons pu étudier), les cellules endocrines s'accolent étroitement au nerf segmentaire pour lui former un véritable manchon.

Chez des nymphes jeunes de *Salticus scenicus*, nous avons pu voir un faisceau de fibres nerveuses provenant du nerf des pédipalpes venir s'accoler à l'une des faces d'une cellule endocrine typique; ce contact provoque une réaction du cytoplasme au niveau de cette zone de contact : de nombreux granules apparaissent présentant les affinités tinctoriales

typiques de celles des grains de neurosécrétion cérébrale (fuchsine paraldéhyde, hématoxyline chromique de Gomori, hématoxyline ferrique, éosine du trichrome de Prenant).



Trois étapes de la pénétration d'un faisceau de fibres nerveuses à l'intérieur d'une cellule endocrine de l'organe antérieur de l'Araignée *Salticus scenicus* (Cl.).

Chez des nymphes plus âgées, le faisceau de fibres pénètre franchement dans le cytoplasme et commence à se ramifier à l'intérieur de la cellule endocrine; les granulations se font de plus en plus abondantes, mais leur taille diminue; le noyau présente alors un volumineux nucléole.

Chez des nymphes au dernier stade, on peut constater que le faisceau de fibres traverse de part en part la cellule endocrine pour se prolonger en dehors de celle-ci : cette dernière prend de ce fait un aspect de neurone bipolaire typique. Si l'on observe une coupe d'organe antérieur de *Salticus scenicus* adulte, on est immédiatement frappé par l'aspect nerveux de ces cellules, cependant l'embryologie démontre clairement leur origine mésodermique; l'apparence nerveuse n'est due qu'à un processus d'induction que nous qualifions de « *neurisation* ».

D'autres familles d'Araignées révèlent, elles aussi, des phénomènes de neurisation; tel est le cas des *Pisauridæ*, cependant les phénomènes observés n'ont pas la même netteté que ceux des *Salticidæ*; cette dernière

famille présente en effet, malgré ses adaptations très nettes à la vie errante, de nombreux caractères anatomiques archaïques ([8]).

L'étude cytologique approfondie de ces phénomènes va être entreprise; cependant, nous sommes persuadé qu'il serait intéressant de tenter la culture de ces cellules : si l'on arrivait à mettre en présence une culture de cellules nerveuses de *Salticus* et une culture de cellules endocrines du même animal le résultat de cette confrontation serait, peut-être, une neurisation se déroulant sous les yeux de l'observateur.

Il serait important de savoir si le phénomène de neurisation observé chez les Aranéides se retrouve chez d'autres Arachnides (ce qui est probable) et peut-être chez d'autres Arthropodes.

De toute manière, la neurisation démontre l'influence de certains groupes de cellules sur d'autres et dévoile un aspect de cette interaction tissulaire qui accompagne toute morphogenèse et sur laquelle Ch. Pérez ([3]) attirait, dès 1902, l'attention.

([1]) *Ann. Sc. nat. Zool.*, 14, 1893, p. 405-456.
([2]) *J. anat. physiol.*, 30, 1894, p. 449-580.
([3]) *Bull. Sc. Fr. Belg.*, 37, 1902, p. 195-427.
([4]) *Les Insectes*, Paris, 1904, 804 pages.
([5]) *Trav. lab. Rech. biol. Madrid*, 21, 1923, p. 385-422 et 23, 1925, p. 29-52.
([6]) *Zeits. Anat. Entwicklungsgeschichte*, 74, 1924, p. 147-216.
([7]) *La Cellule*, 54, 1952, p. 253-294 et 55, 1953, p. 243-290.
([8]) *Thèse*, Fac. Sciences, Paris, 1957.
([9]) *Arch. Anat. micr.*, 26, 1930, p. 43-81.

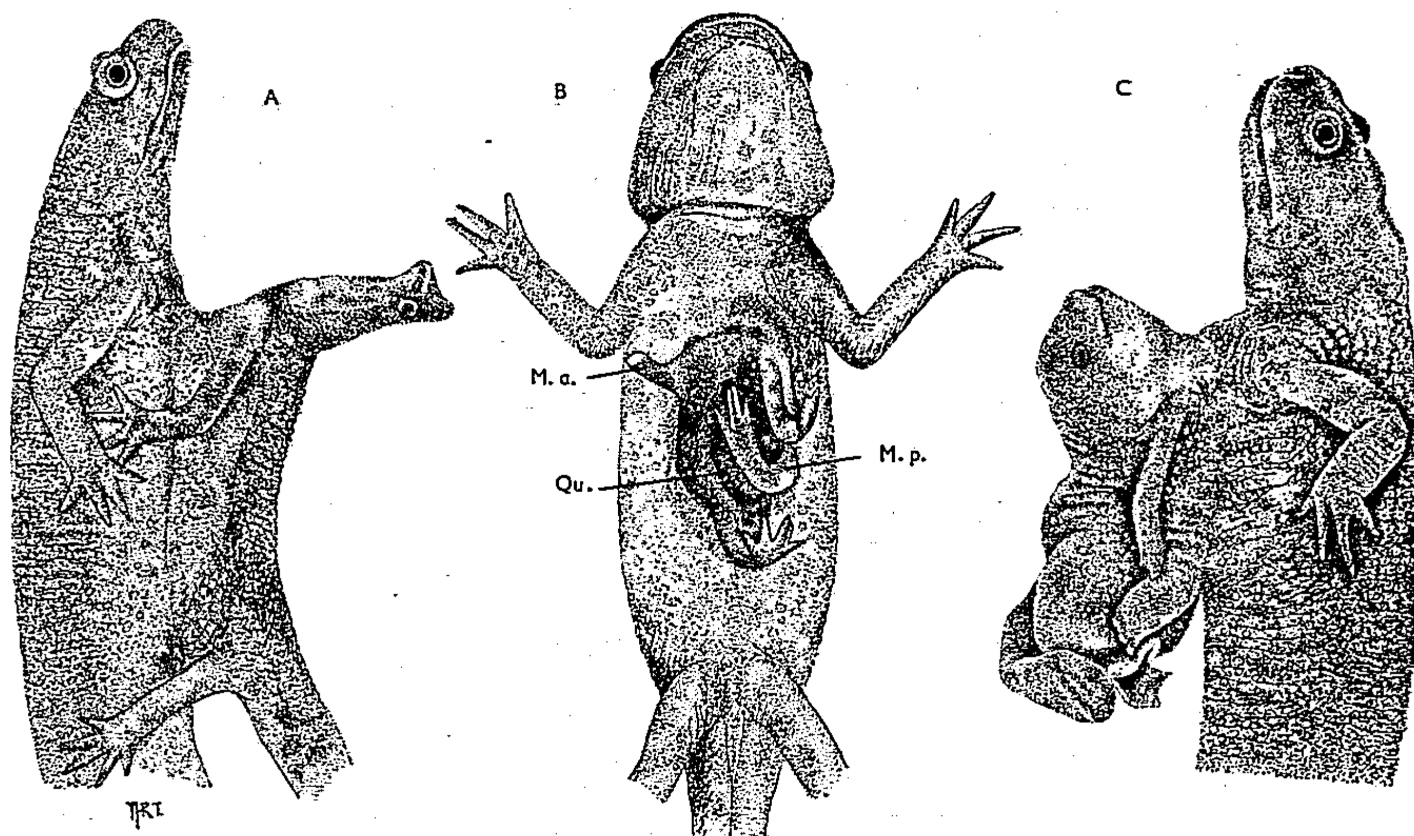
EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Élevage en parabiose d'individus hétéroploïdes hypomorphes chez le Triton,* Pleurodeles waltlii *Michah.* Note de M. **Jean-Claude Beetschen**, présentée par M. Robert Courrier.

Des larves hétéroploïdes hypomorphes, normalement non viables, ont pu ainsi survivre pendant de nombreux mois, atteindre et dépasser le stade de la métamorphose. On a, en particulier, réussi à élever plusieurs individus haploïdes.

L'application de la technique des parabioses à la survie prolongée et à l'élevage d'embryons hypomorphes de Pleurodèle, — provenant soit d'œufs insegmentés choqués par hypothermie, soit de gastrulas traitées par le chlorure de lithium, — vient d'être récemment signalée ([1]), ([2]). Nous avons repris et utilisé systématiquement cette technique, au cours de recherches consacrées à divers aspects de l'hétéroploïdie expérimentale obtenue par traitement des œufs fécondés insegmentés à + 1° C, pendant 10 à 20 h ([3]), ([4]).

Plusieurs dizaines d'embryons hypomorphes hétéroploïdes, qui n'au-

raient pu, même dans les cas les plus favorables, franchir le stade de l'éclosion, faute de pouvoir se nourrir, ont été greffés sur des porteurs diploïdes sains, aux stades précoces du bourgeon caudal. 80 d'entre eux ont ainsi atteint ou largement dépassé l'âge de l'éclosion; leur vitellus a été entièrement résorbé, ce qui n'est pas le cas pour les embryons les plus hypomorphes non mis en parabiose, chez lesquels le retard du dévelop-



Trois couples de parabiontes métamorphosés, vivants (× 0,75). Autosites diploïdes normaux; parasites hétéroploïdes hypomorphes. *A*, Parasite microcéphale, originellement *triploïde*; 11 mois. *B*, Autosite en vue ventrale; parasite vu dorsalement, subacéphale, à formule chromosomique complexe (mosaïque); *M. a.*, membre antérieur gauche, sans doigts; *M. p.*, membre postérieur droit, anormal; *Qu.*, rudiment caudal; 11 mois. *C*, Parasite *haploïde*; 18 mois.

pement s'accompagne de troubles physiologiques létaux (circulation défectueuse, œdème, nécroses, etc.). A l'heure actuelle, 20 couples de ces parabiontes ont pu atteindre un âge compris entre 6 et 18 mois, et 14 d'entre eux se sont métamorphosés; 6 autres couples sont âgés de 3 mois. Les principales anomalies [3] dont le développement a été ainsi prolongé, sont les suivantes (*fig.* 1) : microphtalmie, anophtalmie; microcéphalie, acéphalie ou subacéphalie; diplocardie; malformations du tronc et des membres; *spina bifida.* Cinq individus, déjà très hypomorphes, ont encore régressé davantage au cours de la métamorphose (*fig.* 1 B) et deux sont maintenant presque entièrement inclus dans l'abdomen de l'autosite.

Parmi les divers types de constitution chromosomique observés, nous soulignerons tout particulièrement le cas de 10 individus *haploïdes.* Jusqu'à maintenant, la survie de larves haploïdes, d'ailleurs morphologiquement presque normales, n'avait été obtenue que deux fois, et seulement jusqu'à la métamorphose, pour un individu de *Triturus tæniatus*, d'origine androgénétique, mort à l'âge de 100 jours [5], et un individu de *T. alpestris*,

mort à 290 jours [6]. Kaylor [7] avait déjà signalé la mise en parabiose d'un embryon haploïde androgénétique avec un porteur diploïde, mais ne l'avait élevé que 37 jours, et, à notre connaissance, cette tentative n'a pas eu de suites. Par contre, l'un de nos 10 parabiontes haploïdes, assez fortement hypomorphe, s'est métamorphosé à l'âge de 9 mois et a actuellement 18 mois (*fig.* 1 C); 7 autres sont âgés de 11 mois, 5 ayant achevé leur métamorphose. L'autosite diploïde a ainsi nourri le parasite haploïde et lui a permis de se développer; on a noté en particulier l'absence ou la disparition de l'œdème qui caractérise généralement les larves haploïdes à l'éclosion.

L'étude des individus tératomorphes permet d'aborder certains problèmes d'histogenèse et de morphogenèse tardives : celui de la différenciation sexuelle peut être envisagé sous un angle particulier chez les parabiontes haploïdes, avec les modifications de la méïose et de la gamétogenèse que l'on peut s'attendre à y rencontrer. Pour faciliter cette étude nous procédons à des expériences mettant en jeu des embryons nés de mâles féminisés de Pleurodèle, dont la descendance se compose uniquement de mâles [8].

Nous venons, d'autre part, d'utiliser la technique des parabioses pour l'élevage de larves *génétiquement aneuploïdes*, peu ou pas viables, obtenues par croisement entre un individu triploïde (mâle ou femelle) et un individu diploïde : les résultats de tels croisements, du type de ceux qui ont été réalisés chez l'Axolotl [9], [10], feront l'objet d'une Communication ultérieure.

(1) L. Gallien, *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1957, p. 1085.
(2) L. Gallien et J. Signoret, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 3175.
(3) J.-C. Beetschen, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1959.
(4) J.-C. Beetschen, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2095.
(5) F. Baltzer, *Verh. Schweiz. Naturf. Ges., Bern*, 103, 1922. p. 248.
(6) M. Fischberg, *Genetica*, 24, 1947, p. 213.
(7) C.-T. Kaylor, *Anat. Rec.*, 78, suppl., 1940, p. 52.
(8) L. Gallien, *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 88, 1954, p. 1.
(9) G. Fankhauser et R. R. Humphrey, *J. Exp. Zool.*, 115, 1950, p. 207.
(10) G. Fankhauser et R. R. Humphrey, *J. Exp. Zool.*, 126, 1954, p. 33.

(Laboratoire d'Embryologie, Faculté des Sciences de Paris.)

OCÉANOGRAPHIE BIOLOGIQUE. — *Contribution à l'étude du peuplement de la zone intercotidale par les Cirripèdes du genre* Chthamalus. Note de M. **Jean-Claude Brémond**, présentée par M. Louis Fage.

Nous avons étudié les analogies étroites existant entre la répartition des densités de peuplement de deux espèces voisines de *Chthamalus*,

C. stellatus et *C. depressus*, et la répartition des vitesses verticales animant les nappes d'eau submergeant périodiquement la roche littorale. Nous avons établi, dans une précédente Note [1] que les répartitions verticales de ce mouillage peuvent se représenter par des distributions de Poisson dont les moyennes expriment les modes plus ou moins battus des stations étudiées.

Les observations ont été effectuées à Banyuls-sur-Mer et dans ses environs. La très faible amplitude des marées en Méditerranée nous place dans les conditions optimales pour effectuer l'analyse des relevés obtenus. L'agitation optimale de la mer, qui donne à la surface peuplée par ces deux espèces son maximum d'extension, est un peu inférieure à celle qui assure à l'algue calcaire *Tenarea tortuosa* son maximum de développement. Avec des agitations plus fortes l'extension verticale de la population s'accroît, mais les niveaux inférieurs sont moins peuplés et d'une façon générale la densité décroît.

Les densités ne sont pas proportionnelles aux temps d'immersion, mais à la fréquence de ces immersions.

La distribution de la densité en fonction de l'altitude est bimodale. L'optimum de développement de *C. stellatus* est situé au-dessous de celui de *C. depressus*, d'où il semble qu'on puisse conclure que cette dernière espèce recherche des vitesses de nappes d'eau moins élevées que *C. stellatus*. Ceci est confirmé par le fait qu'on ne trouve que *C. depressus* aux niveaux supérieurs et dans les stations peu agitées.

Il n'y a par ailleurs pas de limite nette de peuplement entre ces deux espèces qui cohabitent dans la zone comprise entre les deux modes de la distribution. Par rapport à ces deux modes, l'extension verticale vers le haut de *C. stellatus* est supérieure à l'extension verticale vers le bas de *C. depressus*. L'une ou l'autre espèce prédomine selon le mode plus ou moins battu de la station.

Dans les stations dont les conditions physiques (homogénéité de la roche, planéité, etc.) sont particulièrement favorables, les distributions de la densité en fonction de l'altitude se superposent, quantitativement, en accord très satisfaisant avec la loi théorique de répartition de deux vitesses verticales animant les nappes d'eau (distribution de Poisson).

Chaque espèce suit la même loi, avec les mêmes paramètres, propres au mode plus ou moins battu de la station, mais les deux distributions de densité sont plus ou moins décalées en altitude.

C'est en mode peu battu que la distribution est la plus asymétrique : elle débute par sa valeur maximale puis décroît rapidement. Les limites supérieures et surtout inférieures du peuplement sont toujours très nettes. En mode battu la distribution tend à devenir symétrique et les limites

de peuplement deviennent d'autant plus difficiles à préciser que l'agitation moyenne s'accroît.

La distribution relative à *C. stellatus*, située la plus basse en altitude, cesse en général un peu au-delà de son mode et est relayée par une distribution qui lui est similaire mais dont le premier terme fait souvent défaut. Dans la partie inférieure de la zone occupée par cette seconde distribution nous devons admettre qu'il y a une concurrence entre les deux espèces car cette distribution finale, très proche de la distribution théorique élémentaire, n'est pas ajustable au produit de deux distributions élémentaires indépendantes. Il se peut qu'on puisse la superposer à la somme de deux distributions moins leur produit, mais dans ce cas il y aurait encore une interaction complète entre les individus. On se trouve probablement en présence d'un cas intermédiaire dans lequel tous les individus ne sont pas également en concurrence, ou bien cette concurrence ne s'exerce que pendant une certaine période de la vie de la population.

La densité, en une station déterminée, ne peut pas dépasser une certaine valeur, car dans le niveau de densité maximale il n'est pas rare de trouver le mode relatif à *C. depressus* surbaissé ou allongé en un plateau ne correspondant pas aux valeurs théoriques calculées. Il occupe cependant toujours l'emplacement que lui assigne la distribution théorique.

Nous voyons là une autre manifestation de la concurrence entre les individus.

La forme générale de la population en équilibre reste stable. Si nous comptons, dans chaque classe d'altitude, le nombre de tests vides, c'est-à-dire des adultes morts, nous pouvons nous faire une représentation de la mortalité au cours de l'année écoulée.

Dans l'ensemble de la population, la mortalité relative croît dans le même sens que la densité. Il y a entre ces phénomènes une forte corrélation. De plus, à la limite inférieure de chaque espèce, la mortalité relative atteint toujours sa valeur maximale, quelle que soit la densité (15 à 30 % de la population totale de la classe).

Le peuplement comporte donc deux zones de forte mortalité, l'une à sa limite inférieure (mortalité chez *C. stellatus*), l'autre située entre les deux modes (mortalité chez *C. depressus*). Aux niveaux supérieurs, la mortalité se stabilise aux environs de 5 %.

Relativement à sa vitesse de croissance et à sa longévité, chaque espèce se comporte donc indépendamment de l'autre et trouve à proximité de sa propre limite inférieure les conditions optimales pour une croissance rapide.

L'agitation locale de la mer a une grande influence sur la répartition de la mortalité. Si la station est en mode battu et disposée de telle sorte qu'elle soit en permanence maintenue humide, la mortalité des niveaux inférieurs

tend à être moins importante et dépend surtout de la densité. En mode moins battu, la mortalité relative des niveaux inférieurs est très forte. Un cas analogue est celui des stations situées au-dessus d'une mare, mais séparées de la mer par quelques mètres de roches.

Dans de tels peuplements, nécessairement situés en mode battu, nous trouvons aux niveaux inférieurs une forte mortalité. Ceci est dû au fait que durant les périodes calmes la population n'est que rarement humectée, car seules les plus fortes vagues se déversent dans la mare sous-jacente et font osciller son niveau. Il est très instructif de remarquer que les ondulations de la limite inférieure de peuplement suivent exactement les contours de la limite supérieure de la zone ainsi humectée. Nous avons pu remarquer que la très nette limite inférieure de ces peuplements est due à une mortalité très précoce des jeunes individus. En dessous de cette limite les jeunes sont très nombreux durant l'hiver, mais ont totalement disparu au printemps; dans cette zone on ne trouve jamais d'adultes, vivants ou morts.

(1) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1643.

PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Étude des variations de la conductivité électrique de tissus foliaires en fonction de l'éclairement.* Note de MM. **Eugène Roux** et **Louis Foissac**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Cette Note a pour but la description d'un dispositif expérimental simple permettant de mettre en évidence la libération de porteurs de charges électriques au sein d'un tissu foliaire lorsque celui-ci est soumis à de brusques variations d'éclairement.

Dans un récent article (1), Arnold et Sherwood posaient la question : les chloroplastes sont-ils des semi-conducteurs ? Bien que l'existence d'une structure au sein des grana ait été révélée par les études effectuées au microscope électronique et soit une condition nécessaire à une réponse affirmative, aucune preuve décisive n'était donnée d'un tel comportement des chloroplastes. Ces travaux amenaient seulement à penser que les connaissances acquises dans le domaine de la physique du solide étaient susceptibles, au même titre que celles concernant la photochimie des solutions, d'être utilisables dans l'interprétation de l'acte photochimique primaire de la photosynthèse. C'est là une des raisons pour laquelle il nous a paru important de vérifier si à la conductivité d'origine ionique, propre à tout tissu, ne se surajoutait pas chez les tissus foliaires une photoconductivité, c'est-à-dire une variation de la conductivité en fonction de l'éclairement, analogue à celle observée précisément chez certains semi-conducteurs et qui, chez ces derniers, est la conséquence de libération de

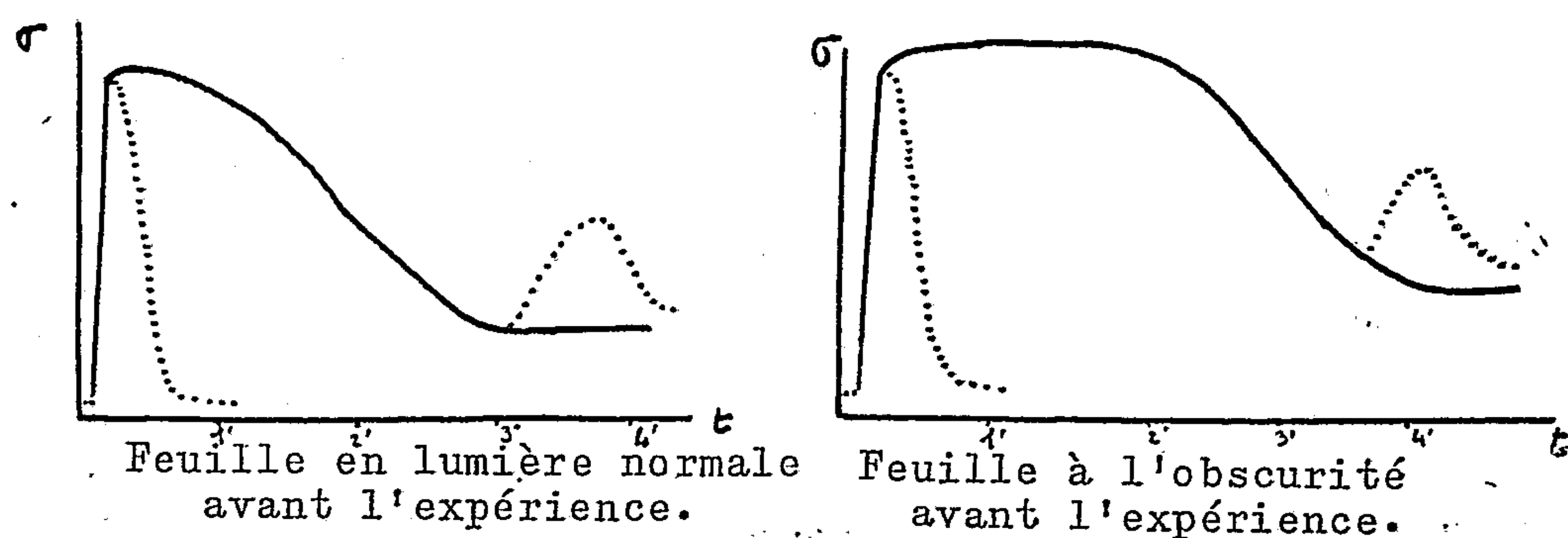
charges électriques positives ou négatives sous l'influence des photons absorbés.

Dans ce but, l'expérience suivante a été réalisée :

Un fragment rectangulaire de feuille de tabac prélevé entre deux nervures est fixé entre deux pinces de platine distantes de 2 cm et maintenu dans une atmosphère saturée de vapeur d'eau à une température de 20° C. Il constitue la quatrième branche d'un pont de Kohlraush alimenté en courant alternatif de 400 périodes, sous une tension de 10 μV; un système de potentiomètre et de condensateur variables permet d'annuler le courant traversant la diagonale du pont dans laquelle sont disposés un amplificateur à bande étroite réglé pour la fréquence d'alimentation du pont, un oscilloscope cathodique et un voltmètre enregistreur.

L'emploi d'une lentille cylindrosphérique permet d'éclairer la portion de la feuille comprise entre les deux électrodes, suivant une bande approximativement rectangulaire de 1 cm de long et 2 mm de large, les électrodes demeurant ainsi à l'obscurité. Un système de filtres interférentiels élimine l'infrarouge et l'ultraviolet et rend éventuellement possible l'éclairement en lumière quasi monochromatique.

Dans ces conditions, le pont étant équilibré lorsque la feuille est à l'obscurité, on constate que son éclairement entraîne un brusque déséquilibre du pont : ce déséquilibre correspond au départ à une très rapide augmentation de la conductivité du tissu. L'évolution ultérieure de cette conductivité dépend de divers facteurs, en particulier, elle est modifiée par les conditions d'éclairement de la feuille avant l'expérience et elle est également fonction du sens de variation de la conductivité à l'instant où la feuille cesse d'être éclairée. Les courbes ci-dessous traduisent l'effet de ces différents facteurs.



Feuille en lumière normale avant l'expérience. — Feuille à l'obscurité avant l'expérience.

Sur chacun de ces deux graphiques le tracé en trait plein correspond aux périodes pendant lesquelles la feuille est éclairée, celui en trait pointillé aux variations de la conductivité à l'obscurité.

Les courbes ont été obtenues en lumière blanche avec un éclairement de 1 000 lx. Leur allure générale est indépendante de l'intensité lumineuse et de la longueur d'onde. Par contre, la déviation maximale observée est rigoureusement proportionnelle à l'éclairement, lorsque celui-ci varie entre 500 et 10 000 lx. En nous référant à cette déviation maximale, nous avons vérifié que le spectre d'action du phénomène correspond au spectre d'absorption de la feuille et non à celui d'un pigment particulier. On doit enfin signaler que la réaction est très fortement inhibée lorsque la feuille est placée dans une atmosphère renfermant du chloroforme.

Ces résultats présentent une remarquable analogie avec ceux obtenus dans l'étude de la photoconductivité de certains cristaux chez lesquels il a été possible de mettre en évidence au moyen de techniques analogues l'existence d'une bande interdite séparant du point de vue énergétique les électrons de valence des électrons de conduction. Il serait tentant de donner de la photoconductivité observée dans le cas des tissus foliaires, une interprétation similaire en étendant à l'ensemble du protoplasme, c'est-à-dire à la fois au cytoplasme et aux chloroplastes les propriétés d'un semi-conducteur au sein duquel les photons absorbés auraient pour effet de faire passer certains électrons d'une bande de valence à une bande de conduction, la conductivité étant du type *n* lors du passage de l'obscurité à la lumière et devenant du type *p* lors du passage inverse.

Des études en cours permettront de préciser ces premiers résultats.

(¹) Arnold et Sherwood, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S. A.*, 43, 1957, p. 105.

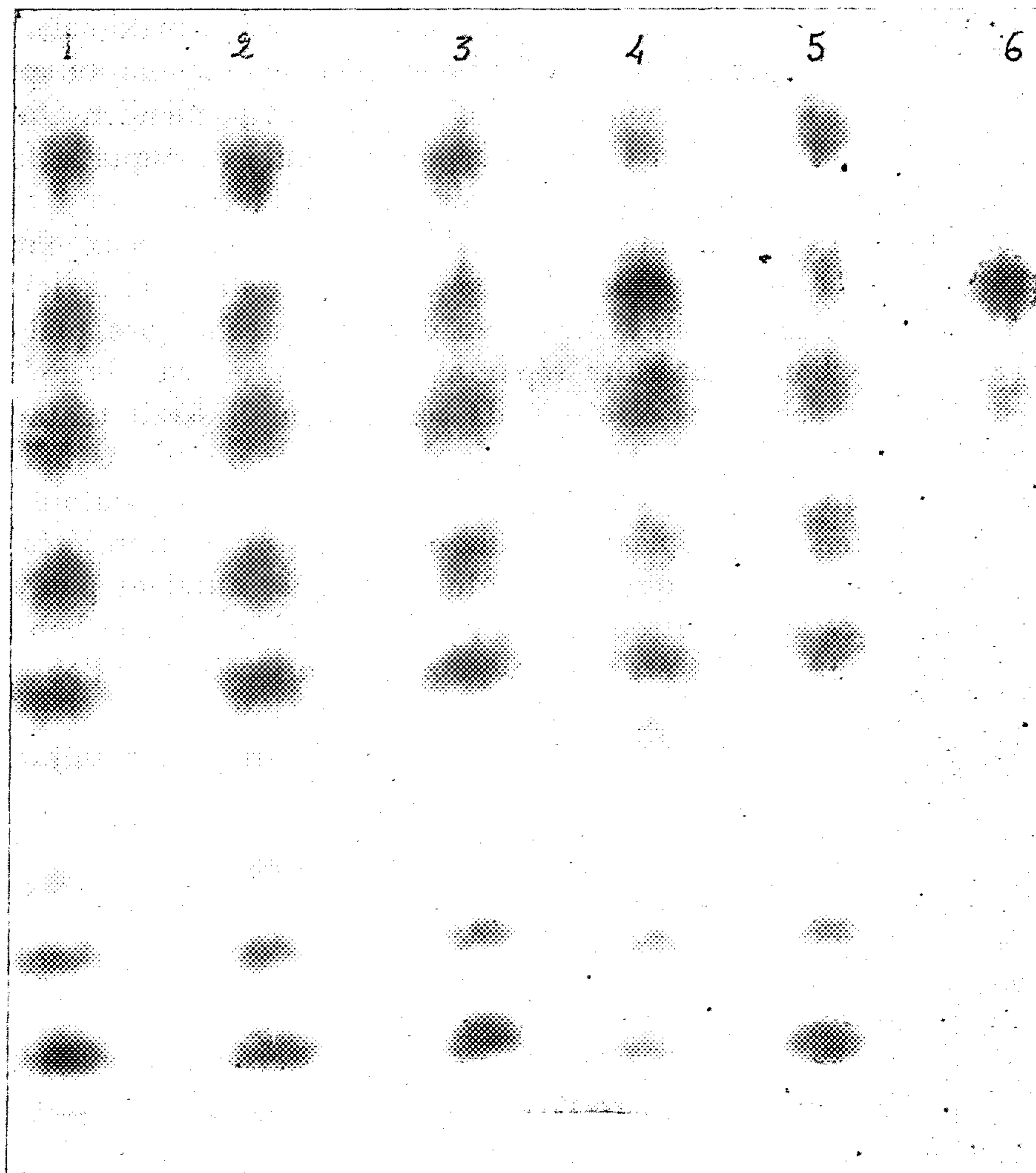
(*Service de Biologie du C. E. N., Saclay, Seine-et-Oise.*)

BIOCHIMIE. — *Étude biochimique comparée de désoxyribonucléoprotéines isolées des spermatozoïdes de quelques espèces de poissons.* Note (*) de Mlle **Alice Knobloch**, MM. **Hiromichi Matsudaira** (¹) et **Roger Vendrely**, tansmise par M. Robert Courrier.

Les désoxyribonucléoprotéines de sperme de différentes espèces de poissons analysées par chromatographie sur papier peuvent être très différentes d'une espèce à l'autre. Contrairement à l'opinion généralement admise il ne s'agit pas toujours de nucléoprotamines. Trois types de nucléoprotéines ont été identifiés : le type nucléohistone, le type nucléoprotamine et un type intermédiaire.

On admet généralement depuis les travaux fondamentaux de Kossel, qu'au cours de la formation du sperme, la nucléohistone contenue dans les noyaux cellulaires, se transforme en une nucléoprotéine plus simple, plus basique et riche en arginine, la nucléoprotamine [*cf.* la revue récente de Félix (²)]. Les premières investigations de Vendrely et coll. (³) portant

sur la teneur en arginine de différentes nucléoprotéines, ont cependant montré que, si, effectivement chez certaines espèces (Truite, Saumon), la nucléoprotéine du sperme est une nucléoprotamine typique, chez d'autres



Chromatogrammes de nucléoprotéines (nucléohistones et nucléoprotamines) provenant de différents poissons. (Volume d'hydrolysat rapporté à une même quantité d'ADN.)
1. Nucléohistone d'érythrocyte de carpe; 2. Nucléohistone de sperme de carpe; 3. Nucléohistone d'érythrocyte de brochet; 4. Nucléoprotéine de sperme de brochet; 5. Nucléohistone d'érythrocyte de truite; 6. Nucléoprotamine de sperme de truite.
Papier Whatman 1, solvant : butanol 4 p., éthanol 1 p., ac. acétique 1 p., eau 2 p.

espèces (Carpe) cette nucléoprotéine est manifestement une nucléohistone et chez d'autres encore (Brochet), la nucléoprotéine est intermédiaire entre une nucléohistone et une nucléoprotamine.

Nous avons utilisé la technique de chromatographie sur papier pour préciser ces résultats par l'analyse des acides aminés entrant dans la

constitution de désoxyribonucléoprotéines isolées du sperme de différentes espèces. Dans une Note précédente ([4]), nous avons montré par analyse chromatographique que les nucléohistones provenant de différents organes d'un même animal (thymus, rein et foie de veau) présentaient une remarquable identité de composition de leur fraction protéique. Cette identité existe encore entre des nucléohistones provenant d'espèces fort différentes : nucléohistones d'érythrocytes de quatre espèces de poissons, de deux espèces d'oiseaux, d'un batracien et enfin de noyaux de thymus de veau.

Mais il en va autrement si l'on s'adresse aux nucléoprotéines du sperme comme le montrent les résultats que nous rapportons ici.

Nous avons utilisé, comme dans le travail précédent ([4]), les nucléoprotéines entières isolées de spermes par la méthode saline. Les chromatogrammes suivants (*fig.* 1) et les résultats des dosages (*voir* tableau) font apparaître l'existence de trois types distincts de nucléoprotéines dans les espèces étudiées en opposition avec le type unique de nucléohistone.

1° Le type Carpe qui se rencontre également chez la Tanche, la Grenouille. Dans ce cas, la nucléoprotéine du sperme est identique à celle des cellules somatiques : tous les acides aminés y sont représentés dans les mêmes proportions. *Le sperme contient donc ici une nucléohistone typique* et non une nucléoprotamine.

2° Le type Brochet chez lequel les teneurs en acides aminés basiques sont profondément modifiées lorsqu'on passe de la nucléoprotéine somatique à celle du sperme. L'arginine a pratiquement doublé en quantité alors que la lysine a diminué environ de moitié et les autres acides aminés dans les mêmes proportions.

GRAMMES D'AMINOACIDES POUR 100 g DE PROTÉINES.

Désoxyribonucléoprotéines de cellules somatiques.

	Carpe érythrocyte histone.	Brochet érythrocyte histone.	Truite érythrocyte histone.	Veau thymus histone.	Grenouille érythrocyte histone.
Arginine	13,5	11,6	13,5	12,6	12,8
Lysine	15,5	13,5	15,2	15,5	14,0
Histidine	2,5	1,7	2,5	2,9	2,4

Désoxyribonucléoprotéines des gamètes mâles.

	Carpe sperme.	Brochet sperme.	Truite sperme.		Grenouille sperme.
Arginine	13,6	41,0	78	–	12,3
Lysine	16,5	9,9	0	–	15,2
Histidine	2,0	1,3	0	–	2,7

3° Enfin le type Truite représente le cas extrême de la transformation de la nucléohistone en nucléoprotamine dans le sperme. Ici la teneur en

arginine a augmenté de telle façon qu'elle représente presque toute la partie protéique de la nucléoprotéine. La lysine et l'histidine ont totalement disparu ainsi que de nombreux autres acides aminés.

Ainsi, on ne saurait décider, à l'heure actuelle, si l'un de ces trois cas représente le processus le plus général dans le monde vivant lors de la formation des gamètes. Nous avons entrepris d'étudier les nucléoprotéines de spermes d'un très grand nombre d'espèces animales pour essayer d'apporter quelque lumière à cette importante question.

(*) Séance du 21 avril 1958.

(1) Boursier du Gouvernement français. Adresse actuelle : Faculté de Médecine de Tokio (Japon).

(2) K. Felix, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 40, 1958, p. 17-33.

(3) C. Vendrely, A. Knobloch et R. Vendrely, *Biochimica et Biophysica Acta*, 19, 1956, p. 472-479.

(4) A. Knobloch, H. Matsudaira et R. Vendrely, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2980.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules du C. N. R. S., Strasbourg.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Détermination spectrophotométrique des dérivés céto-énoliques immédiats de l'acide déhydro-ascorbique.* Note (*) de M. **Pierre Douzou**, présentée par M. Marcel Delépine.

Utilisant les techniques classiques de spectrophotométrie et photochimie en milieux fluide et rigide, effectuant de surcroît l'étude des virages spectraux en fonction du pH, l'auteur démontre que les dérivés issus de l'acide déhydro-ascorbique ne sont pas le résultat d'une réaction de dismutation; et qu'en outre, ils se comportent comme des produits de filiation tautomères inégalement actifs.

On connaît bien les conditions dans lesquelles l'acide déhydro-ascorbique est promu au rang de réactif (1), (2), (3).

Le critère généralement observé consiste en l'apparition progressive d'un spectre d'absorption constitué par deux bandes culminant respectivement vers 2 650 et 4 100 Å, et que les auteurs interprètent comme le résultat d'une réaction de dismutation opposant deux molécules d'acide déhydro-ascorbique « promu » (4).

Chacune de ces bandes caractériserait donc des partenaires : réduit (en acide ascorbique) et oxydé.

A notre connaissance, aucun critère physico-chimique fondamental ne confirme de telles hypothèses : le seul argument indéniable en faveur de l'existence d'un partenaire réduit est fourni par les expériences biochimiques de Udenfried (5), (6), (15) dont l'analyse démontre notamment que le composé incriminé possède des caractéristiques chromatographiques différentes de celles du précurseur acide ascorbique (7), (8).

Le partenaire oxydé par cession d'un atome d'hydrogène possède un coefficient d'extinction moléculaire inhabituel chez un composé caractérisé par une accumulation de fonctions cétones ([9]). Ces remarques incitent à entreprendre l'investigation spectrophotométrique, jusqu'alors limitée à des opérations de contrôle.

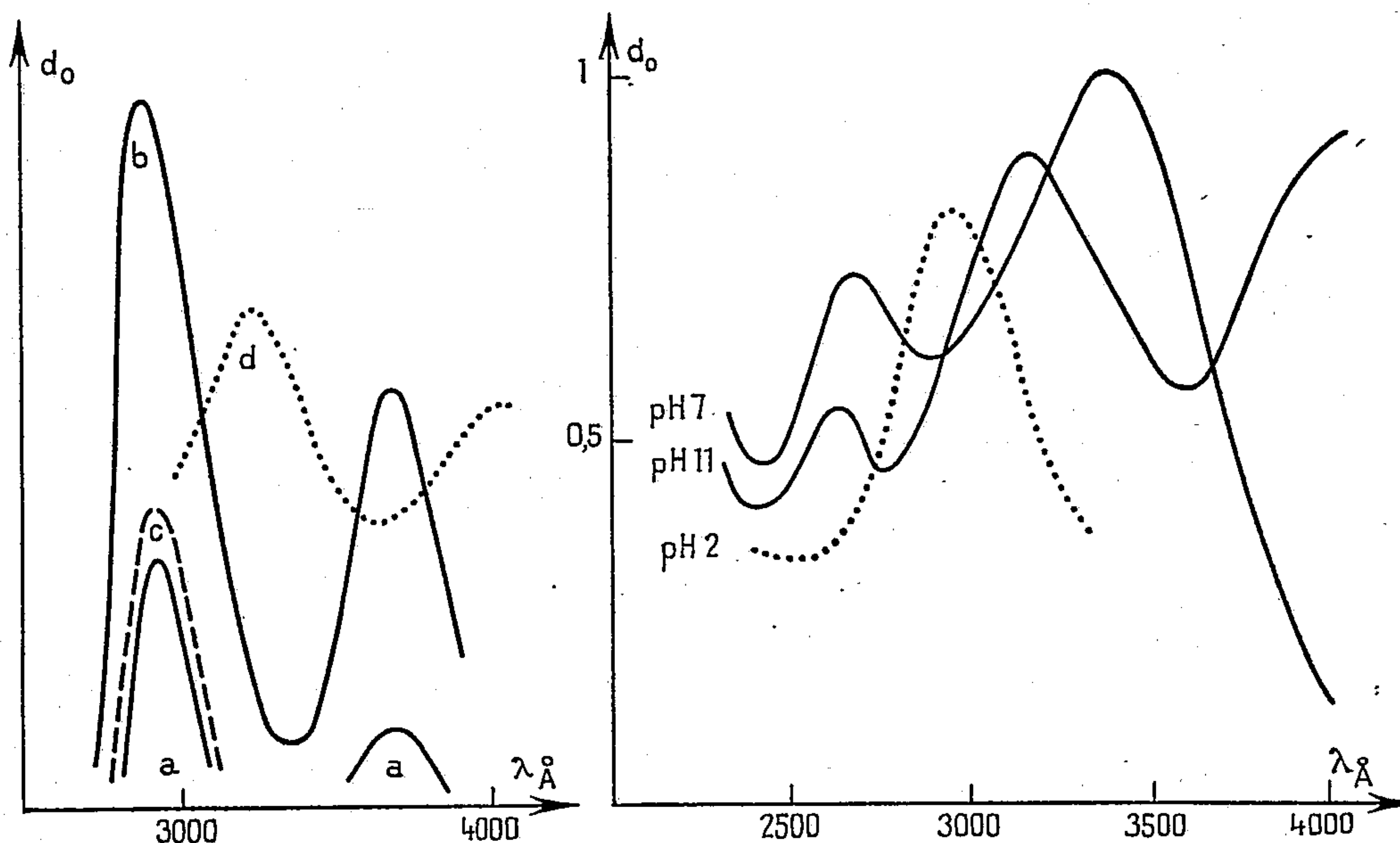


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Tracés : *a*. Solution alcoolique : 288°K; *b*. Solution alcoolique irradiée : 100°K; *c*. Solution alcoolique irradiée : 288°K; *d*. Solution aqueuse, pH 11; ordonnées arbitraires.
Fig. 2. — Courbes de virage en fonction du pH.

Utilisant des solutions alcooliques (titre = 96° spectroscopiquement pur) d'acide déhydro-ascorbique [tour à tour cristallisé pur ([10]), produit par photo-oxydation ([11]), ou par action de l'iode], et à dessein très diluées (1 à 5.10^{-4} M), on observe :

1° qu'à température normale (288° K) le spectre de ces solutions fraîchement préparées se limite à une bande de très faible intensité culminant à 2 975 Å et, pour des concentrations de l'ordre de 5.10^{-4} M, laisse apparaître une nouvelle bande plus faible encore et centrée sur 3 650 Å (tracés [*a*] dans la partie inférieure du diagramme I);

2° qu'à très basse température (100° K) obtenue au moyen de bains d'azote liquide au sein desquels les solutions congèlent sans cristalliser ([12]), une intense et brève irradiation (30 s, 1 mn) provoque l'apparition d'un spectre identique à celui qu'on obtiendrait au prix d'un vieillissement de 48 h et qu'on attribuerait alors à une réaction de dismutation, présentement inconcevable.

3° Le réchauffement des solutions, qui reprennent alors leur fluidité

normale, permet de constater la réversibilité du processus obtenu en milieu rigide. Et l'on sait qu'un tel résultat signifie la quasi-stabilité ([13]) ou la métastabilité ([14]) de configurations engendrées par l'absorption de lumière.

L'évolution de l'acide déhydro-ascorbique en solution aqueuse, d'ordinaire obtenue, donc observée dans des conditions électrostatiques optima, offre aux expérimentateurs des tracés différents des précédents.

Et cependant, si l'on décrit, à partir de la valeur du pH qui provoque spontanément cette promotion (pH 10), la gamme des valeurs du pH, on constate que (diagramme II) :

1° La bande culminant dans le domaine visible diminue puis s'estompe en deçà de pH 8, où elle fait progressivement place à une bande centrée d'abord sur 3 650 Å, et dont le déplacement hypsochrome se termine à 2 975 A pour pH 2 (maximum précédemment enregistré sur les solutions alcooliques « acides »).

Ce processus est réversible : le virage est évident et recrée la forme originelle qui s'avère ainsi tautomère de la seconde.

2° La bande culminant à 2 650 Å vire également sous l'influence du pH évoluant jusqu'à λ_M 2 350 Å en milieu acide, elle renforce l'intensité des bandes précédentes en milieu alcalin.

3° La bande centrée sur 2 975-3 250 Å, et qui paraît contrôler la formation des bandes homologues, caractérise un composé réducteur vis-à-vis du 2.6-dichlorophénol-indophénol, est très photosensible, propriété qui permet son élimination rapide, donc l'étude spectrale précise de la bande 2 350-2 650 Å qui l'accompagne.

Ces résultats, extraits d'un travail dont l'ensemble sera publié ultérieurement, démontrent qu'on doit reconsidérer le problème de la filiation des composés du « système » ascorbique : Les trois d'entre eux qui viennent d'être examinés affectent des configurations tautomères non saturées (chacun d'eux absorbe dans la région de Schumann) et possèdent des réactivités différentes mais de nature à justifier les réactions physico-chimiques des solutions d'acide déhydro-ascorbique.

(*) Séance du 28 avril 1958.

(1) R. W. Herbert, E. L. Hirst, E. G. Percival et coll., *J. Chem. Soc.*, 1933, p. 1270-1292.
(2) J. C. Gosh et P. C. Rackshit, *Biochem. Z.*, 299, 1938, p. 394-416.
(3) H. Borsooh, H. W. Davenport, C. E. Juffreys et coll., *J. Biol. Chem.*, 117, 1937, p. 237-258.
(4) B. Rosenfeld, *J. Biol. Chem.*, 150, 1943, p. 281-303.
(5) S. Udenfried, C. T. Clark, J. Axelrod et coll., *J. Biol. Chem.*, 208, 1954, p. 731-739.
(6) B. B. Brodie, J. Axelrod, P. A. Shore et coll., *J. Biol. Chem.*, 208, 1954, p. 741-750.
(7) S. Partridge, *J. Biochem.*, 42, 1948, p. 238-248.
(8) P. Douzou et A. M. Le Clerc, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 3093.
(9) G. E. Carpeni, *Thèse Doctorat Phys.*, Paris, 1938.

(10) L'acide déhydroascorbique nous a été fourni par M. Mentzer.

(11) P. Douzou et D. Gallon, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 3132.

(12) B. N. Lewis, O. Goldschmid et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 1150-1155.

(13) A. Jablonsky, *Nature*, 131, 1933, p. 839.

(14) M. Kasha, *Chem. Rev.*, 41, 1947, p. 401.

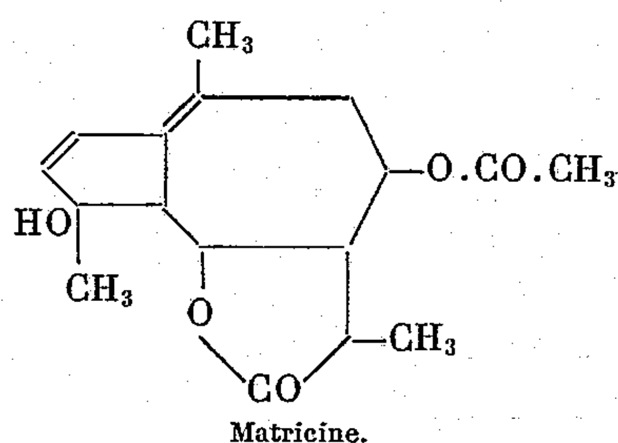
(15) Dans une récente Note, C. Noffre, A. Cier et B. Drevon, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1611, se rangent à l'avis de J. C. Gosh et P. C. Rackshit et décrivent « l'acide tétrahydroxy-3.4.5.6 hexène-3 one-2 oïque-1 ». Bien qu'ayant déjà évoqué cette structure (16), les résultats que nous rapportons ici même nous incitent à la prudence dans son énoncé, sur l'étude duquel nous nous proposons de revenir.

(16) P. Douzou, *Les peroxydes organiques en radiobiologie*, Masson, Paris et Pergamon Press, Londres, 1957.

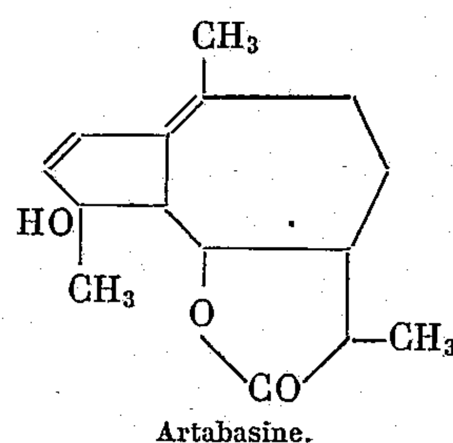
(*Laboratoire de Physique de l'Intendance, Hôtel des Invalides.*)

PHARMACODYNAMIE. — *Effets pharmacodynamiques de l'artabasine et de la matricine.* Note de M. **Fernand Caujolle**, Mlle **Denise Meynier**, MM. **Jacques Bouisset** et **Ngoc-Anh Huynh**, présentée par M. Léon Binet.

La nature chimique de deux précurseurs naturels du chamazulène, la matricine de *Matricaria chamomilla* (1) et l'artabasine d'*Artemisia absinthium* (2) a été reconnue récemment par F. Sorm et ses collaborateurs. Il nous a paru intéressant de rechercher dans quelle mesure le groupement lactonique, caractéristique des prochamazulènes ainsi décrits, pouvait influer sur les propriétés pharmacodynamiques du groupement azulénique fondamental. Nos essais ont pu être réalisés grâce à deux échantillons de matricine et d'artabasine, produits très difficiles à isoler à l'état pur, que F. Sorm a bien voulu nous confier. La très petite quantité de substance dont nous avons disposé ne nous a pas permis de réaliser des essais de toxicité; nous nous sommes limités à quelques épreuves sur organes isolés maintenus en survie dans des liquides de Tyrode ou de Ringer.



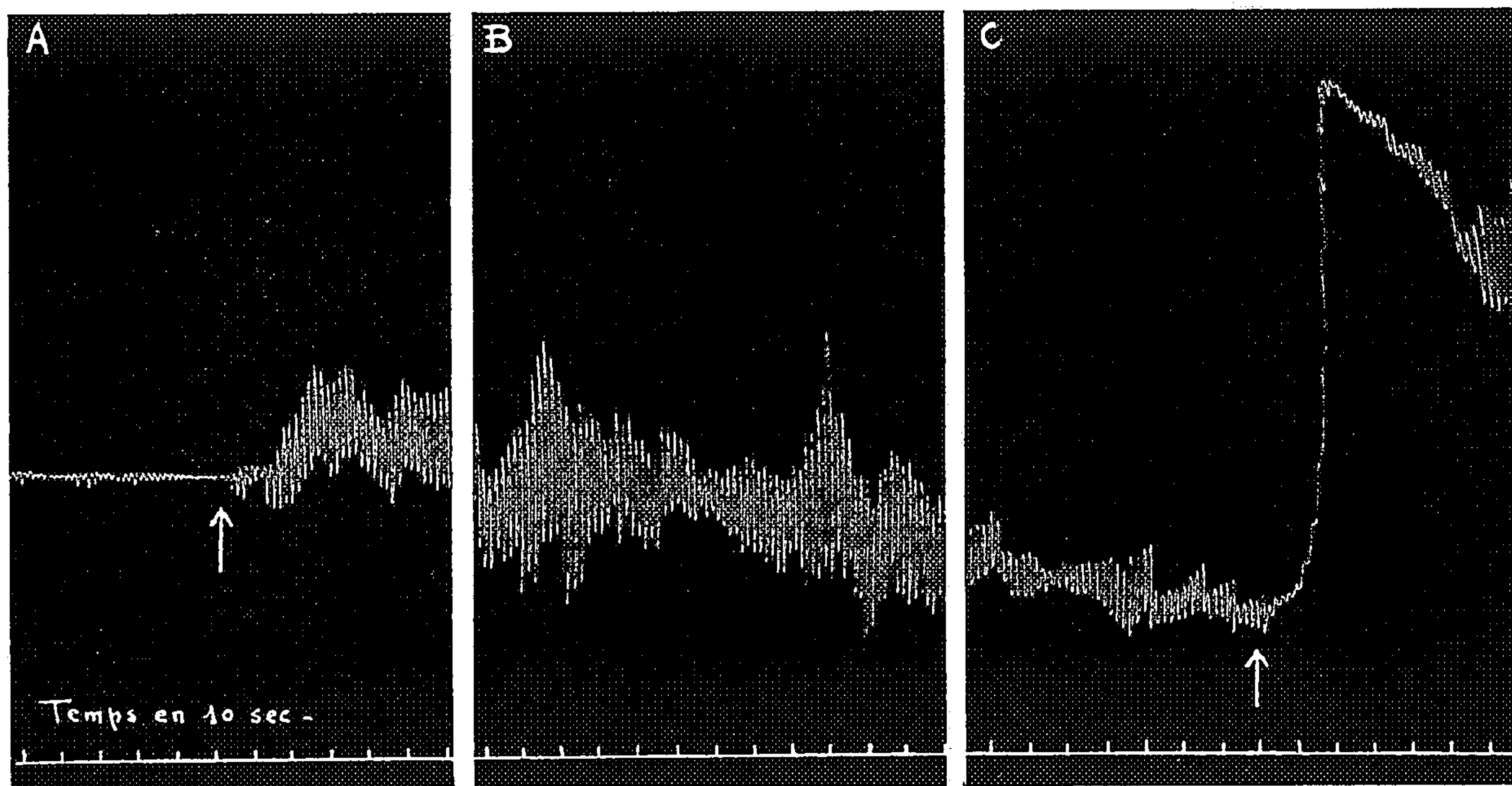
Matricine.



Artabasine.

1. *Intestin isolé de rats et de souris.* — A des concentrations de l'ordre de 15^{-5} l'artabasine accroît mieux encore que la matricine la fréquence et l'amplitude des mouvements de l'intestin isolé de rat; même à la concentration de 10^{-6} l'artabasine et la matricine font réapparaître rapidement

la motricité d'un intestin atropinisé (graphique 1). Le tonus est déprimé légèrement par l'artabasine, plus nettement par la matricine; ces effets dépresseurs du tonus sont plus accusés pour l'intestin de souris que pour l'intestin de rat. Ni l'artabasine, ni la matricine n'inhibent les effets de l'histamine sur l'intestin isolé de rat et de souris.



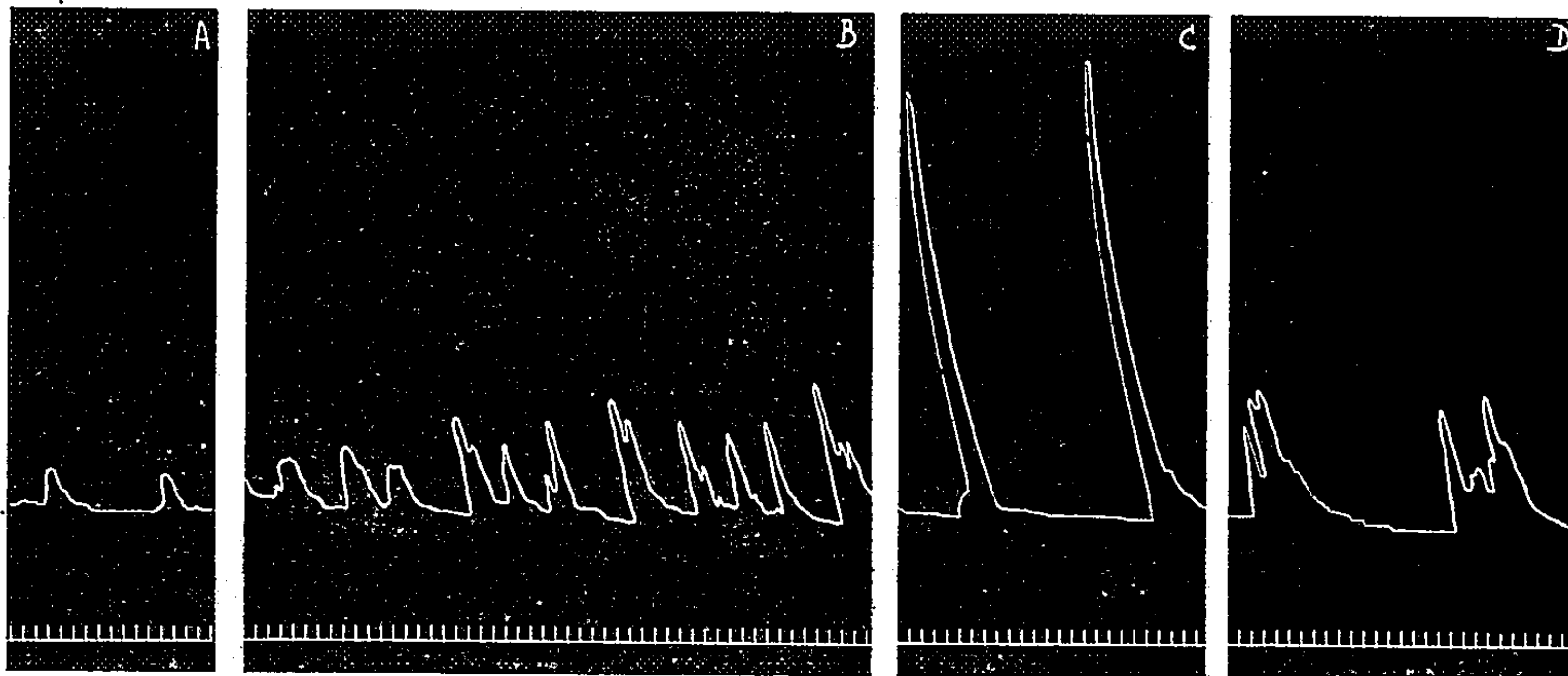
Intestin isolé de Rat.

En A : Action de l'*Artabasine* à la concentration de 5.10^{-6} sur l'intestin atropinisé; entre A et B : 10 mn; entre B et C : 20 mn; en C : effet du chlorhydrate d'histamine à la concentration de 10^{-4}.

2. *Utérus de souris.* — La matricine et l'artabasine à dilutions de 10^{-4} à 10^{-6} font apparaître des contractions puissantes sur l'utérus de souris dépourvu de contractions spontanées, — ces effets sont prompts et intenses, et déterminent une élévation du tonus qui, même après lavages, peut demeurer fort accusée; sur des utérus possédant des contractions spontanées, la matricine et l'artabasine accroissent progressivement l'amplitude et la fréquence des contractions. Les effets ainsi décrits sont absolument constants et présentent parfois une grande intensité (graphique 2).

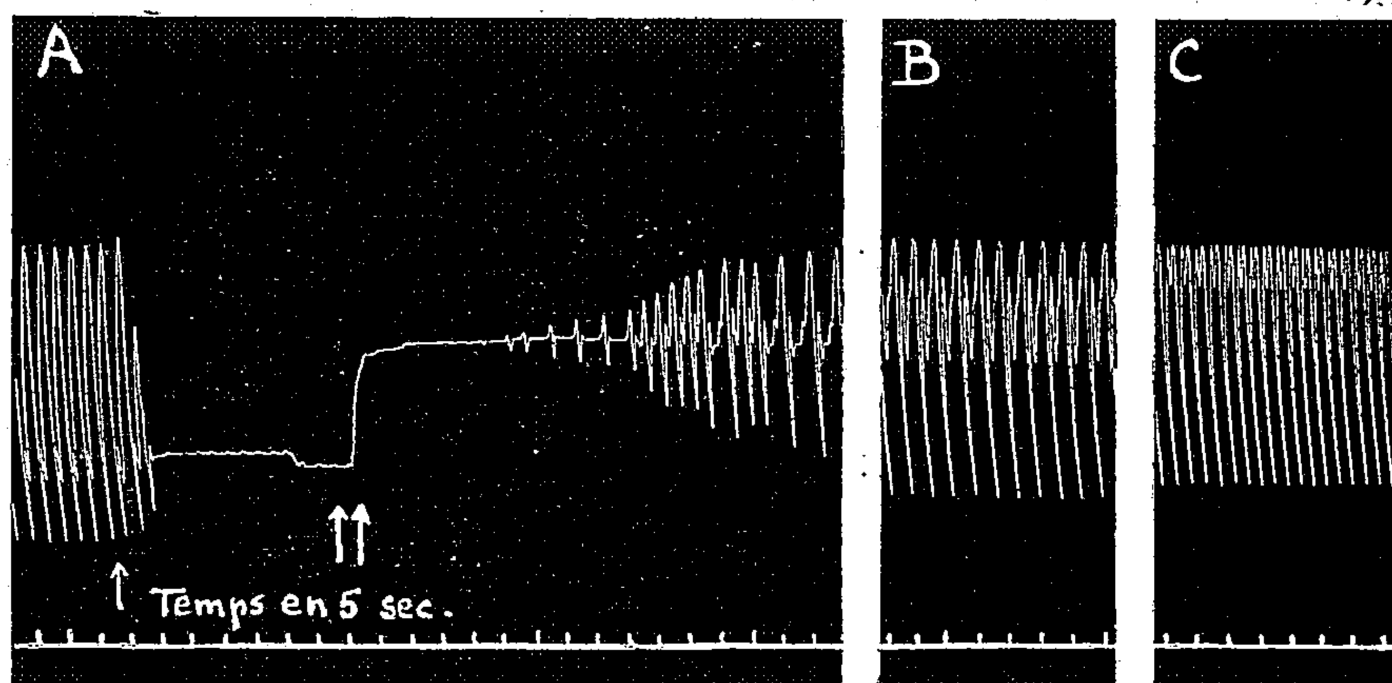
3. *Cœur de* Rana temporaria. — L'artabasine, dès la concentration de 10^{-6}, produit un ralentissement progressif du rythme par allongement diastolique, avec diminution de l'amplitude; sur des cœurs inhibés par le chlorure de potassium, l'artabasine fait réapparaître des contractions, mais d'amplitude réduite; enfin sur des cœurs épuisés par une activité prolongée *in vitro* (plusieurs heures) et en état de bradycardie, l'artabasine accélère le rythme jusqu'à lui donner une valeur normale, sans pour autant prévenir une rapide diminution d'amplitude.

La matricine exerce des effets plus puissants que ceux de l'artabasine; elle accélère légèrement le cœur normal tant en augmentant l'amplitude de ses contractions, elle restaure rapidement l'activité d'un cœur déprimé par le chlorure de potassium (graphique 3), enfin, à dose suffisante, elle



Utérus isolé de Souris.

En A : Contractions spontanées de l'utérus en survie dans le liquide de Tyrode; en B : contractions après 6 mn dans une solution à 10^{-4} d'*Artabasine* dans le liquide de Tyrode; entre B et C 10 mn; en D : 3 mn après lavages.



Cœur isolé de Grenouille.

En A : ↑ arrêt des contractions cardiaques par le chlorure de potassium à 1 ‰; ↑↑ effet de la *Matricine* à la concentration de 10^{-6} sur le cœur arrêté; entre A et B : 2 mn; entre A et C : 10 mn.

restaure pour un laps de temps durable l'activité d'un cœur épuisé par la fatigue.

Ces résultats sont analogues à ceux obtenus sur l'intestin isolé de souris et de rat, ainsi que sur l'utérus de souris, de cobaye et de rat avec le gaïazulène [4], [5] et le chamazulène [3] : les effets sur la fibre lisse de

l'artabasine et de la matricine ne diffèrent pas sensiblement de ceux du chamazulène (et du gaïazulène). Par contre, la présence d'un groupe lactonique renforce l'action inotrope positive du chamazulène sur le cœur isolé de *Rana*; l'action tonique ainsi atteinte est puissante, bien que le groupe lactonique considéré soit inclus dans un cycle saturé. Une telle observation témoigne de l'intérêt que le squelette azulénique pourrait présenter dans l'élaboration de cardiotoniques nouveaux.

(1) Z. CEKAN, V. HEROUT et F. SORM, *Chemistry and Industrie*, 1956, p. 1234.
(2) V. HEROUT, L. DOLEJS et F. SORM, *Chemistry and Industrie*, 1956, p. 1236.
(3) F. CAUJOLLE et E. STANISLAS, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 766.
(4) E. STANISLAS, *Thèse Pharmacie* (État), Toulouse, 1952.
(5) N.-A. HUYNH, *Thèse Pharmacie* (Université), Toulouse, 1958.

PHARMACODYNAMIE CELLULAIRE. — *L'excitation indifférente provoquée par les narcotiques et par les pressions hydrostatiques élevées sur le muscle dorsal de Lombric.* Note de MM. **PIERRE GAVAUDAN**, **MICHEL GUYOT** et Mlle **HÉLÈNE POUSSEL** (*), présentée par M. Clément Bressou.

La pression hydrostatique à une valeur suffisante provoque des phénomènes d'excitation en tous points parallèles à ceux déclenchés par les narcotiques indifférents; la signification et la portée de ce résultat sont discutées.

La notion d'excitation indifférente correspond au déclenchement ou à l'accélération de diverses activités physiologiques sous l'influence de nombreuses substances n'agissant pas spécifiquement; citons pour exemples non seulement les faits connus depuis longtemps relatifs à la phase précédant la narcose, mais surtout ceux concernant le déclenchement de la rythmicité de la musculature lisse [Joachimoglu (1), Dodel et Dastugue (2)], l'excitation des sensations gustatives [Gavaudan, Poussel et Schutzenberger (3)], l'action toxique des dérivés chlorés d'hydrocarbures [Poussel (4)]. La systématisation de ces faits [Gavaudan (5), Poussel (6)] a conduit à attribuer aux substances du groupe des narcotiques indifférents une action excitante due à des propriétés communes à toutes les molécules et de nature physique, comme en témoigne la valeur d'activité thermodynamique seuil qui est toujours relativement constante et élevée. Cette dernière particularité souligne d'ailleurs la parenté étroite des mécanismes d'excitation et de narcose.

D'autre part, le parallélisme entre la baronarcose et la chimionarcose ne demande plus à être prouvé [Ebbecke (7), Guyot, Poussel et Gavaudan (8)] mais si divers faits observés par quelques auteurs laissaient à penser qu'il existe une pareille identité entre les excitations indifférentes provoquées

par les narcotiques et la pression, il n'apparaissait pas que depuis Ebbecke [9] on ait prêté suffisamment d'attention à ce point et qu'on ait fourni de nouveaux exemples définitivement probants. Reprenant un matériel qui nous est familier nous avons donc entrepris de vérifier l'existence de ce parallélisme sur le muscle dorsal isolé du Lombric; cette préparation qui présente les mêmes propriétés que celle, plus classique, du muscle dorsal de Sangsue a été choisie pour sa sensibilité beaucoup plus grande (rapport moyen des seuils d'environ 1/3). Dans nos précédentes recherches [10] aucune action excitante de la pression n'avait pu être mise en évidence dans des conditions expérimentales excluant l'observation pendant la compression.

Dans ces nouvelles recherches nous avons utilisé une bombe laboratoire munie de deux hublots en *plexiglas* permettant l'observation directe ou la cinématographie des objets soumis à l'action des hautes pressions [13]. Les préparations de muscle dorsal pourvues d'un lest convenable et suspendues dans un tube laboratoire en verre empli de liquide de Ringer pour grenouilles étaient enfermées dans la bombe à hautes pressions. Dans ces conditions entre 100 et 150 atm nous avons observé des phénomènes d'excitation fugaces se traduisant par quelques contractions au moment de la montée en pression. A des pressions plus élevées de 360-380 atm une véritable rythmicité s'installait, comparable en tous points à celle déclenchée par le benzène, l'acétophénone et tous les narcotiques indifférents [1], [6] sous la pression atmosphérique. La très longue persistance des contractions rythmiques sous pression est un fait remarquable; les mouvements rythmiques demeurent encore vigoureux après 6 h sous 360 atm et sont encore perceptibles après 12 h (ceci en anoxie). La pression engendre donc les mêmes effets que les molécules des narcotiques indifférents : rythmicité longtemps entretenue, augmentation du rythme avec l'intensité de l'agent excitant dans certaines limites, puis élévation du tonus et contracture pour les fortes pressions ou les hautes concentrations; en outre, la rythmicité disparaît rapidement (quelques secondes) après décompression, ce qui explique que nous ayons cru antérieurement à une absence d'action excitante [10]. Enfin la pression peut agir en synergie avec les narcotiques indifférents et une pression très faible, de 100 atm seulement, augmente fortement la faible rythmicité déclenchée par une activité thermodynamique liminaire de benzène (0,03).

Regnard [11] a signalé l'excitation passagère des animaux comprimés, Ebbecke [9] a provoqué une rythmicité chez des segments d'intestin de grenouille spontanément inactifs ou augmenté la rythmicité normale du même matériel. Cattell et Edwards [12], Landau et Marsland [12] ont observé une augmentation passagère du rythme cardiaque sous l'influence de la pression; de même, Pease et Kitching [12] ont augmenté la fréquence

des battements ciliaires des branchies de la moule. Cependant dans tous ces cas l'excitation fonctionnelle n'apparaît pas durable, contrairement à ce que nous avons observé sur le muscle dorsal du Lombric. De plus, c'est seulement sur ce dernier matériel, qui, convenablement préparé et choisi ne présente jamais d'activité spontanée, que l'existence d'une action excitante propre de la pression peut être affirmée sans ambiguïté.

Soulignons qu'une pression déjà relativement élevée de 360-380 atm, non seulement *permet*, mais encore *détermine* l'existence d'une activité fonctionnelle. Le système nerveux, le fuseau de caryocinèse, l'intestin isolé de lapin longtemps soumis à une telle pression subissent une inhibition et montrent des sensibilités comparables.

De même, le muscle dorsal de Lombric non seulement *tolère* des activités thermodynamiques élevées de substances narcotiques, mais il y trouve le *moteur de sa rythmicité*. Le parallélisme entre les modalités de l'action des substances indifférentes et de la pression comme excitants ou narcotiques indifférents est complet. Le problème d'une théorie unitaire de l'excitation et de la narcose par les substances indifférentes et par la pression se pose donc. Il a été admis [Mullins, Lindenberg, *voir* (5)], que les agents chimiques narcosent pour une fraction de volume moléculaire constante, aussi peut-on se demander si des considérations analogues sont applicables à la pression.

Le fait important de l'existence d'une action excitante de la pression a été négligé par Johnson et Flagler (12) dans l'étude de l'antagonisme de cet agent sur les effets des narcotiques; ces auteurs ont interprété comme un antagonisme vrai la reprise plus ou moins durable d'activité provoquée chez des larves d'Amblystome narcosées par l'alcool à partir de 140 atm mais il s'agissait probablement d'une excitation induite par la mise en pression et d'ailleurs décrite chez les témoins non narcosés; ils ont confondu la compensation d'une inhibition par une excitation avec une levée de l'action physico-chimique spécifique du narcotique.

Ce ne sont pas les seules conséquences de cette étude sur l'excitation indifférente, nous verrons par la suite qu'elles semblent conduire à reviser certaines de nos conceptions courantes sur l'excitation et la narcose.

(*) Avec la collaboration Technique de M. Roger Lacote.

(1) G. Joachimoglu, *Bioch. Z.*, 156, 1925, p. 235.

(2) P. Dodel et G. Dastugue, *Bull. Sc. Pharmacol.*, 44, 1937, p. 145-155.

(3) P. Gavaudan, H. Poussel et M. P. Schutzenberger, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 1525 et 226, 1948, p. 751.

(4) H. Poussel, 2e *Thèse Doctorat ès sciences*, Poitiers, 1950.

(5) P. Gavaudan, *Les facteurs de la cytonarcose in Exposés actuels de Biologie cellulaire*, André Thomas, Paris, 1956, p. 275-361.

(6) H. Poussel, *Coll. Intern. C. N. R. S.*, 26; *Mécanisme de la narcose*, 1950-1951, p. 157-162.

([7]) U. Ebbecke, *Pflüg. Arch. d. ges. Physiol.*, 238, 1936, p. 441-451.
([8]) M. Guyot, H. Poussel et P. Gavaudan, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2302.
([9]) U. Ebbecke, *Pflüg. Arch. d. ges. Physiol.*, 237, 1936, p. 771-784.
([10]) P. Gavaudan, H. Poussel et M. Guyot, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 732.
([11]) P. Regnard, *Ass. Fr. Av. Sc.*, 20e session, 1891, p. 393-429.
([12]) F. H. Johnson, H. Eyring et M. J. Polissar, *The kinetic basis of molecular biology*, New-York, Londres, 1954, p. 1-3874; pour alléger cette bibliographie nous renvoyons à cet Ouvrage où elle est donnée *in extenso*.
([13]) Appareillage à haute pression Vaucelle et fils, Poitiers.

(*Laboratoire de Pharmacodynamie cellulaire, Faculté des Sciences, Poitiers.*)

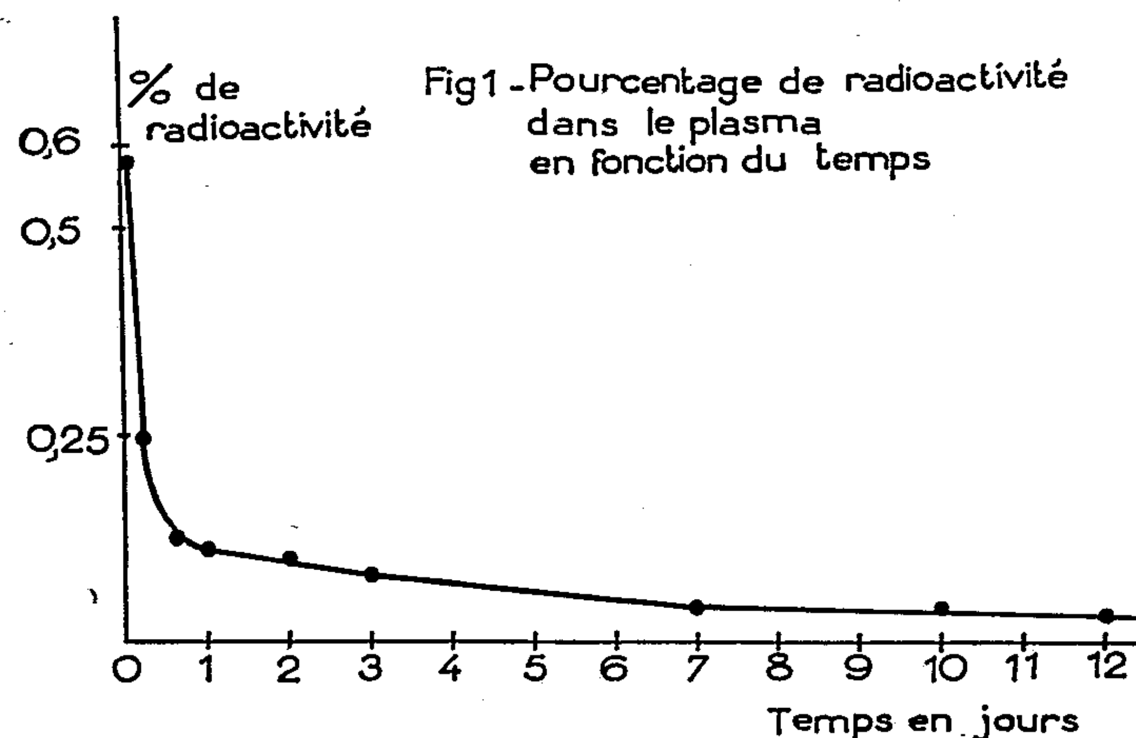
HÉMATOLOGIE. — *Incorporation de ^{35}S provenant de taurine marquée dans la moelle osseuse, les leucocytes et les thrombocytes du Rat.* Note de MM. **René Truhaut** et **Frank Clanet** ([1]), présentée par M. René Fabre.

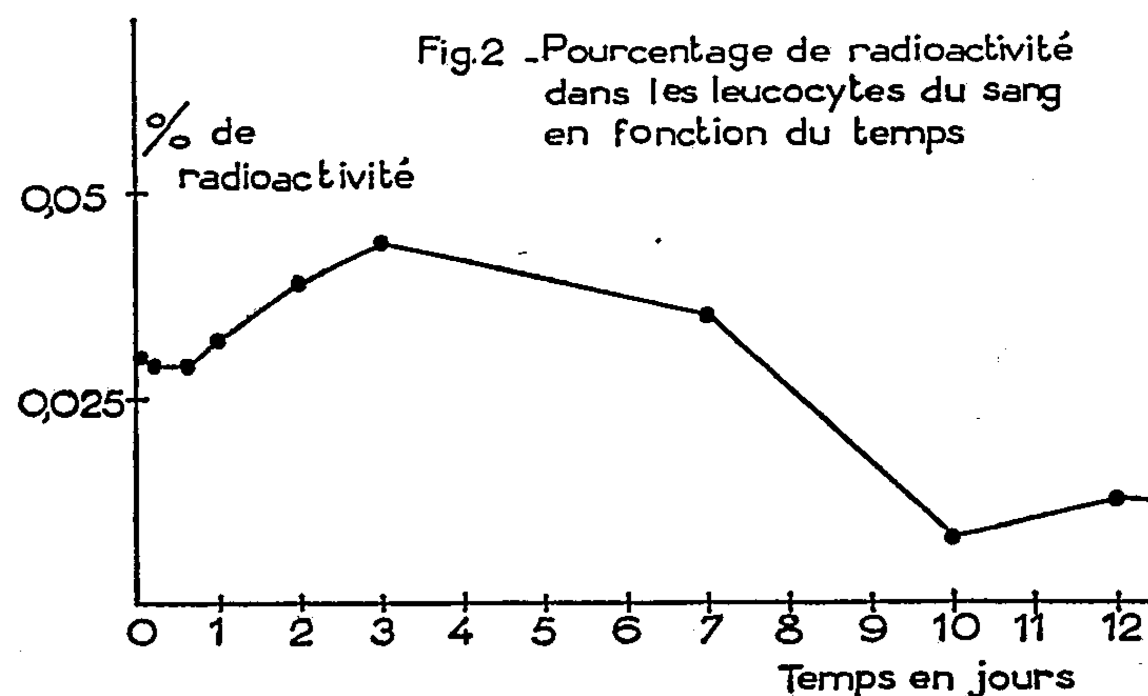
Après injection intraveineuse de taurine marquée par ^{35}S chez le Rat, la radioactivité est maxima vers 24 h dans la moelle osseuse; dans les leucocytes du sang, elle croît jusqu'au 3e jour et se maintient à un taux élevé jusqu'au 7e jour. Elle décroît dès la première heure dans les thrombocytes.

La taurine, considérée jusqu'alors comme un produit de déchet chez les animaux supérieurs, semble en fait jouer un rôle actif dans le métabolisme soufré ([2]), ([3]) et elle a été retrouvée dans presque tous les organes ([4]). Les résultats que nous apportons prouvent que la moelle osseuse, les leucocytes et les thrombocytes du Rat incorporent une proportion notable du ^{35}S provenant de taurine marquée. Notre expérimentation a eu lieu sur des groupes de rats Wistar mâles de poids voisins, âgés d'environ cinq mois, maintenus dans les mêmes conditions thermiques et soumis au même régime. Après injection intraveineuse de 0,4 mg de taurine marquée par ^{35}S, les animaux sont sacrifiés à des temps divers. La moelle osseuse est prélevée et le sang est recueilli par saignée au cœur, sur héparine, en verrerie siliconée. Le plasma, les leucocytes et les thrombocytes sont séparés. La concentration en éléments cellulaires des suspensions leucocytaires et thrombocytaires ainsi préparées est déterminée. La radioactivité est mesurée après minéralisation nitro-perchlorique et précipitation du ^{35}S sous forme de SO_4Ba. La radioactivité des suspensions leucocytaires a été corrigée de l'activité due aux thrombocytes encore présents. L'ensemble des techniques mises en œuvre sera décrit dans un travail ultérieur.

Nos résultats sont représentés graphiquement sur les figures 1, 2, 3 et 4. La radioactivité est exprimée en pourcentage de la radioactivité injectée en prenant comme référence un rat standard de 220 g (poids moyen des rats en expérience), ayant, d'après nos déterminations, un hématocrite

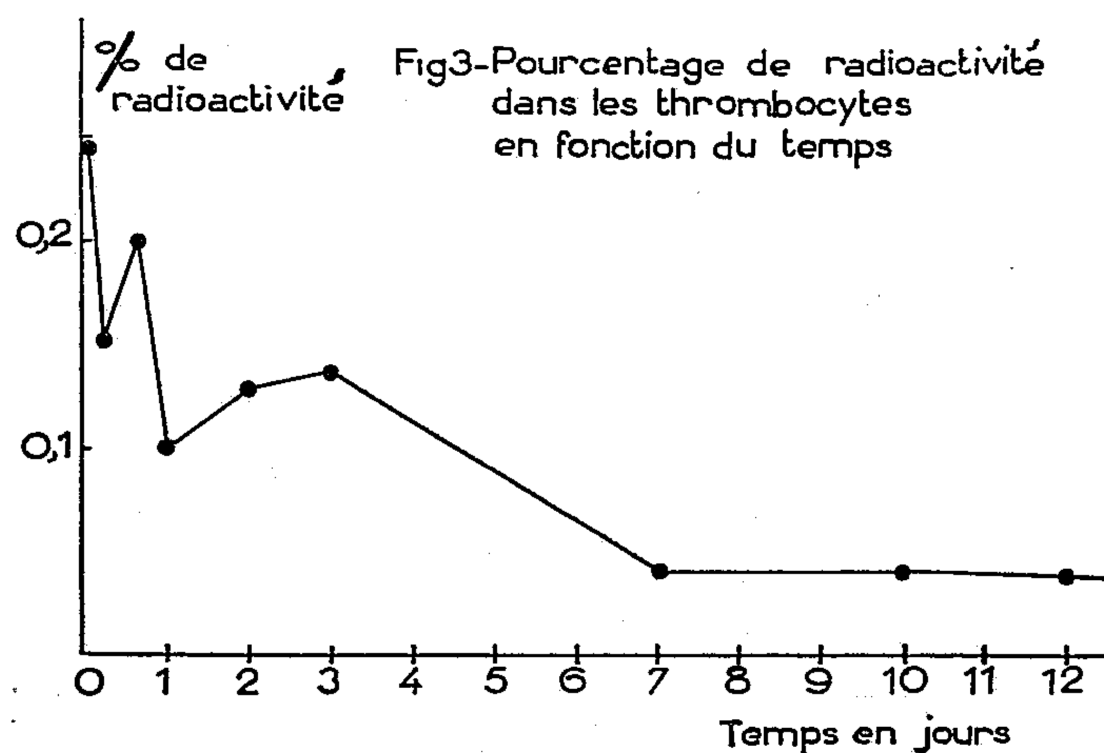
moyen de 46 % (hématocrite de Wintrobe) et un taux moyen de leucocytes sensiblement égal à 10 000. Pour les thrombocytes, nous avons pris comme base le chiffre 960.10^3 thrombocytes/µl ([5]). On sait d'autre part que le poids de moelle osseuse et le volume sanguin moyens sont respectivement de 1,2 g et 4,6 ml pour 100 g de poids corporel chez le Rat ([6]).

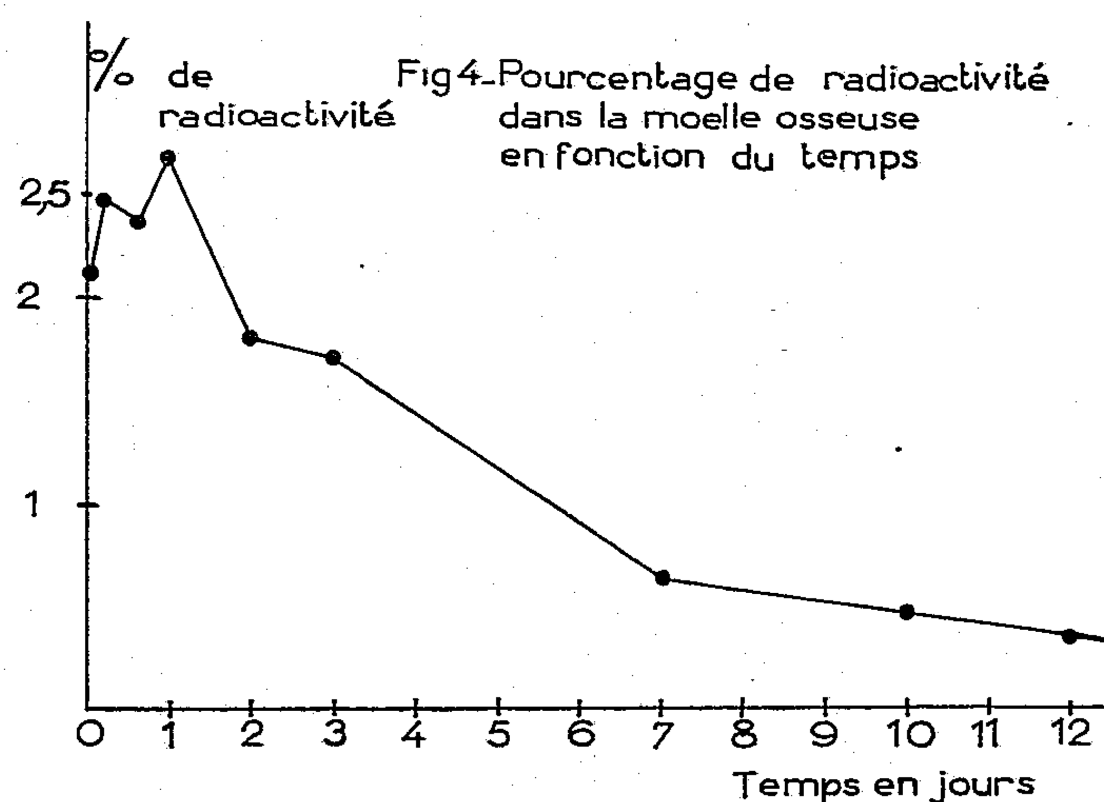




La radioactivité de la moelle osseuse présente un maximum à 24 h, puis décroît assez vite. Une fraction moins importante du traceur se retrouve dans les leucocytes et les thrombocytes. Elle croît jusqu'au troisième jour et se maintient à un taux élevé jusqu'au septième jour dans les leucocytes, tandis qu'elle décroît dès la première heure dans les thrombocytes pour se stabiliser entre le premier et le troisième jour, période où la sortie des atomes marqués hors de la moelle osseuse est importante. Il faut souligner qu'une faible quantité seulement du soufre fixé dans la moelle osseuse est destinée aux leucocytes et aux thrombocytes; d'autre part, les érythrocytes n'incorporant pas de taurine; il faut donc admettre

que la plus grande partie du ^{35}S médullaire retourne au plasma et est éliminée; la forme de la courbe d'évolution de la radioactivité plasmatique renforce d'ailleurs cette hypothèse. Nous n'avons pu, jusqu'à présent, préciser la forme sous laquelle le soufre radioactif se trouve dans la moelle osseuse :





taurine intacte ou produit de transformation. Nous avions espéré au début pouvoir appliquer nos constatations au marquage des globules blancs et des plaquettes pour déterminer leur durée de vie; en fait, au moins une fraction du traceur pénètre rapidement dans ces cellules, probablement à la suite de la diffusion accélérée de la taurine à partir du plasma; la population cellulaire marquée est donc à un âge hétérogène et le sort des atomes radioactifs ne traduit que partiellement celui des cellules qui les transportent.

Dans une autre direction de recherche, nos observations nous paraissent

présenter un certain intérêt. Il est connu en effet que les globules blancs sont capables d'assimiler la cystéine et que ce phénomène est beaucoup plus intense pour les leucocytes provenant de leucoses aiguës ou de leucoses myéloïdes chroniques (7). Nous basant sur le fait que les cellules ascitiques de l'adénocarcinome d'Ehrlich sont remarquablement avides à la fois de cystéine et de taurine (8), nous étudions actuellement l'incorporation de la taurine marquée dans les globules blancs leucosiques.

(1) Avec la collaboration technique de M. Roger Jourdan.

(2) E. Schram et R. Crokaert, *Arch. Inter. Physiol. Bioch.*, 65, 1957, p. 165-166.

(3) F. Chapeville et P. Fromageot, *Bioch. Bioph. Acta*, 26, 1957, p. 538-558 et *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 38, p. 1153-1158.

(4) J. Awapara et N. Manz, *J. Biol. Chem.*, 225, 1957, p. 877-882.

(5) E. Adams, *Yale J. Biol. and Med.*, 21, 1948, p. 16-20.

(6) N. Y. Berlin, R. L. Huff, D. C. Van Dyke et T. G. Hennessy, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 71, 1949, p. 176.

(7) A. S. Weisberger et L. G. Suhrland, *Blood*, 11, 1956, p. 11-18.

(8) H. Christensen, B. Hess et T. R. Riggs, *Cancer Research*, 14, 1954, p. 124-127.

(Service de Chimiothérapie, Institut Gustave-Roussy, Villejuif, Seine.)

IMMUNOLOGIE. — *Précipitation spécifique du virus rabique en milieu gélifié selon la méthode d'Oudin-Ouchterlony (technique de Mansi).* Note (*) de MM. **Jean-Marie Villemot** et **Alain Provost**, présentée par M. Clément Bressou.

Étudiée au Tchad sur douze cerveaux de chiens atteints de rage des rues et sur des cerveaux de lapins atteints de rage fixe, la réaction de précipitation spécifique en milieu gélifié en présence d'anticorps antirabiques suivant la méthode d'Oudin-Ouchterlony (technique de Mansi) montre des lignes de précipitation spécifiques de virus rabique.

L'étude de la précipitation spécifique en milieu gélifié du virus rabique en présence d'anticorps antirabiques est menée selon la méthode d'Oudin-Ouchterlony (technique de Mansi).

Le milieu est constitué par 15 g de bacto-agar, 16 g de chlorure de sodium, 0,03 g de méthyl-orange et 1/5 000e de gramme de merthiolate dans 1 000 ml d'eau. 30 ml de milieu sont coulés en boîte de Pétri. A l'aide de cannes de verre de 7 mm de diamètre intérieur, on découpe à l'emporte-pièce six petits cylindres de milieu gélifié, laissant ainsi six réservoirs disposés à 5 mm l'un de l'autre sur la circonférence d'un cercle hypothétique de 14 mm de rayon. Un réservoir central est découpé de la même manière au centre du cercle.

La source d'antigène est représentée par du tissu cérébral d'animaux desquels le virus de la rage a été isolé, et la source d'anticorps par du sérum

brut de chevaux hyperimmunisés selon la technique de l'Institut Pasteur de Garches.

Des témoins « cerveaux chiens normaux », « cerveaux lapins normaux » et « sérums chevaux normaux » sont inclus dans la réaction. L'étude de celle-ci peut se faire, soit en disposant les cerveaux rabiques et normaux alternés dans les réservoirs périphériques, avec le sérum antirabique dans le réservoir central, soit en adoptant la disposition inverse, c'est-à-dire des sérums antirabique et normal alternés dans les réservoirs périphériques, et le matériel cérébral à étudier dans le réservoir central. Les boîtes de Pétri sont mises à l'étuve à 37° C.

La lecture de la réaction faite après 48 h montre :

1° Aucune ligne de précipitation avec les cerveaux de chiens normaux.

2° Une ligne de précipitation avec les cerveaux de lapins normaux. Celle-ci est attribuable à des anticorps anticerveau de lapin qui apparaissent dans le sérum des chevaux lors de la stimulation antigénique hyperimmunisante provoquée chez ceux-ci par injections répétées de cerveaux de lapins inoculés de rage fixe.

3° Deux lignes de précipitation avec les cerveaux de chiens enragés (la présence de virus rabique a été confirmée chez ceux-ci par les techniques classiques) tant frais que conservés dans la glycérine ou au congélateur.

4° Trois lignes de précipitation avec les cerveaux de lapins inoculés de rage fixe (souche L. Pasteur au 1 955e passage) et prélevés le 7e jour. Une de ces lignes rejoint celle des cerveaux de lapins normaux, alors que les deux autres se confondent avec celles des cerveaux de chiens enragés, ce qui montre bien que celles-ci sont dues au virus rabique.

La lecture de la réaction après 72 h montre :

5° L'apparition d'une deuxième ligne de précipitation anticerveau normal de lapin plus rapprochée du réservoir d'antigène que celle qui apparaît en 48 h, et à concavité tournée vers le réservoir d'anticorps moins accusée que la première.

Cette deuxième ligne de précipitation anticerveau normal de lapin se retrouve avec les cerveaux de lapin inoculés de rage fixe, ce qui porte à quatre le nombre des lignes de précipitation obtenues avec ceux-ci. Les deux lignes de précipitation spécifique du virus rabique sont comprises entre les deux lignes de précipitation anticerveau normal de lapin.

(*) Séance du 28 avril 1958.

(1) J. Oudin, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 115.

(2) W. Mansi, *J. comp. Path.*, 67, 1957, p. 297-303.

PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Mise en évidence de nucléoagglutinines tissulaires*. Note (*) de Mme **Monique Pelletier**, Mlle **Michelle Hénon** et M. **Albert Delaunay**, transmise par M. Gaston Ramon.

Dans des Notes précédentes, nous avons montré ([1]) que des noyaux isolés d'hématies de poulet peuvent être agglutinés par des sérums normaux (surtout les sérums de cobaye) et précisé ([2]) que l'agglutinine en cause est constituée, au moins pour l'essentiel, par des *glycoprotéines*. De nouvelles recherches nous ont conduits à extraire aussi des nucléoagglutinines de tissus divers, animaux ou végétaux. Nous les présentons, ici, en résumé.

Mode opératoire. — A. *Tissus animaux*. — Thymus de veau, rate de porc et de bœuf, rate, foie, rein et cœur de cobaye.

Mode de traitement des tissus. — Nous nous sommes servi, avec l'espoir d'extraire des nucléoagglutinines, de deux méthodes mises au point pour l'isolement des polypeptides, l'une due à R. J. Dubos et J. G. Hirsch ([3]), l'autre à L. W. Bloom et J. R. Prigmore ([4]). Nous avons utilisé aussi une méthode de C. Rimington légèrement modifiée ([2]), celle proposée récemment par l'un de nous avec S. Bazin ([5]), enfin plusieurs méthodes nouvelles. Nous nous contenterons de donner ici le principe de deux d'entre elles; pour la troisième, qui paraît être la meilleure, nous serons plus précis.

Méthode n° 1. — Digestion acide (ClH) du thymus pendant 4 jours à 18° (le pH ne doit pas dépasser 2,5). Centrifugation. Précipitation du surnageant par du ClNa à demi-saturation. Centrifugation. Culot dissous par de l'eau distillée, reprécipité par le ClNa, lavé par l'alcool puis l'éther, enfin desséché. Rendement : 10 g d'une poudre blanche par kilogramme de thymus.

	Organe traité et méthode d'extraction.				
	Thymus de veau.				Rate de cobaye.
		Méthode personnelle			
Réactions utilisées.	Méthode de Dubos.	n° 1.	n° 2.	n° 3.	Méthode de C. Rimington modifiée.
Biuret	+++	++	+++	+++	+
NH_4OH (au 1/5°)	P	P	P	P (*)	—
Hopkins	—	—	—	—	—
Millon	+	+	+	+	+
Sakaguchi	++++	++	+++	++	—
Bial	—	±	—	++	—
Fehling	—	—	—	—	—
Molish	—	—	—	—	++++
Ehrlich (hexosamines)	—	—	—	—	+++

(*) Obtention d'un précipité qui ne se redissout pas dans un excès d'ammoniaque.

Méthode n° 2. — Thymus broyé au broyeur-mélangeur en présence d'acide citrique. Centrifugation. Culot repris par l'acide citrique puis le ClH. Centrifugation. Addition au surnageant (pH 7) d'alcool à 96°. Formation d'un gros précipité qui est lavé par l'alcool et l'éther, enfin desséché. Rendement : 7 g d'une poudre blanche par kilogramme de thymus.

Méthode n° 3. — A 100 g de tissu (la plupart de nos expériences ont été faites avec le thymus), sont ajoutés 200 ml de ClH, 0,2 M; le mélange est laissé 4 jours à 18° (le pH étant maintenu au-dessous de 2,5). Centrifugation. Le pH du surnageant est amené à 9,5 par addition de NaOH 4 N. Formation d'un gros précipité. Centrifugation. Le culot est repris par de l'eau légèrement acidifiée (pH 4,5). Centrifugation. Addition au surnageant (pH 7) de 4 vol d'alcool à 96°. Après contact d'une nuit, nouvelle centrifugation. Le culot est repris par de l'eau distillée. Dissolution incomplète. Centrifugation. Traitement du surnageant (pH 7) par l'alcool à 96°. Précipitation. Le précipité est lavé par l'éther et desséché. Rendement : 5 g d'une poudre blanche ou légèrement jaune par kilogramme de thymus.

Sur tous les produits obtenus (en solution contenant 2 mg/ml), nous avons fait un certain nombre d'essais chimiques. Les plus importants sont reproduits dans le tableau.

B. *Tissus végétaux.* — Feuilles de pissenlit, de chêne, de noisetier, de marronnier, de robinier, de noyer; fleurs de liseron; racines de navet et de radis noir. Les feuilles étaient utilisées fraîches ou après dessiccation au four. Feuilles, fleurs et racines ont subi, soit une simple extraction aqueuse au mortier, soit une extraction lactique (broyage en présence de 6 vol d'acide lactique au 1/1000e, contact trois jours à 37°).

C. *Mode d'examen.* — Les poudres obtenues étaient remises en solution dans l'eau physiologique (pH 6 à 7) à raison de 2 mg/ml. Les extraits de tissus végétaux étaient, avant emploi, amenés, eux aussi, à un pH physiologique. Addition à ces diverses solutions de noyaux d'hématies de poulet préparés dans les conditions habituelles [1]. Étude de l'agglutination à l'œil nu ou sous l'objectif du microscope (+++++ ou ++++ : agglutination visible à l'œil nu).

Résultats. — *Tissus animaux.* — Résultats nuls avec les extraits de thymus de veau (méthode pers. 2), de rate de porc (méthode de Bloom), de rate de bœuf (méthode de Bloom; méthodes pers. 1 et 3), de rate et de foie de cobaye (méthode Bazin-Delaunay), de cœur et de rein de cobaye (méthode de Rimington modifiée). Résultats médiocres avec les extraits de rate et de foie de cobaye (méthode de Rimington modifiée). Résultats satisfaisants avec les extraits de rate de bœuf (méthode pers. 2) et du thymus de veau (avec la méthode de Dubos et notre méthode personnelle 1). Résultats parfaits (aggl. : +++++ ou ++++) avec les extraits de thymus de veau (méthode pers. 3) et de rate de bœuf (méthode de Dubos).

Tissus végétaux. — Résultats tantôt nuls, tantôt parfaits (aggl. : +++++ ou ++++), par exemple avec les extraits lactiques de feuilles de noisetier, de chêne, de racines de navet, etc. Mais, dans ce dernier cas, il y avait toujours du tanin dans nos préparations. Or, l'expérience montre que l'acide tannique, *per se*, a le pouvoir d'agglutiner — à pH 7 — les noyaux d'hématies. Cherchait-on à éliminer les tanins de nos solutions, celles-ci perdaient toute activité.

L'ensemble de nos résultats sera présenté, sous forme détaillée, dans un Mémoire à paraître et leur signification sera discutée.

(*) Séance du 28 avril 1958.
(1) A. Delaunay, M. Pelletier et M. Hénon, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 762.
(2) A. Delaunay, M. Pelletier et M. Hénon, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2568.
(3) R. J. Dubos et J. G. Hirsch, *J. Exp. Med.*, 99, 1954, p. 55.
(4) L. W. Bloom et J. R. Prigmore, *J. Bact.*, 64, 1952, p. 855.
(5) S. Bazin et A. Delaunay, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2190.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Isolement chez* Ixodes ricinus *capturé en France sur bovin malade d'une souche néorickettsienne comparable à celles isolées sur l'animal ou sur l'homme.* Note de MM. **Paul Giroud, Jacques Colas-Belcour, Robert Pfister**, Mme **Nicole Dumas** et M. **Bernard Fiocre**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Simultanément sur œuf, sur souris et sur cobaye, une souche, présentant certains des caractères morphologiques des virus du groupe psittacose et les caractères sérologiques du groupe néorickettsien, fut isolée à partir d *Ixodes Ricinus*, capturé sur un bovin atteint de bronchopneumonie.

Jusqu'à présent nous n'avions pas pu isoler ces éléments des tiques de France, tandis que de tels isolements avaient pu être faits en Afrique Centrale avec J. Jadin, sur *Hæmaphysalis læchi*, *Ornithodorus moubata* et des larves de Trombididées (1), puis sur *Hyalomma transiens* (*H. truncatum*), *Hyalomma excavatum*, *Hyalomma rufipes*, *Boophilus annulatus* et *Boophilus decoloratus* en Afrique Occidentale (2).

Cependant nous avions rapporté (3) l'observation de trois personnes piquées dans la région d'Avallon par *Dermacentor marginatus*. Une dizaine de jours après la piqûre ces sujets présentaient une affection fébrile avec céphalées. Dans deux cas, il y avait une escarre d'inoculation et adénite. On a noté également deux fois une angine rouge et une réaction méningée. Les sérums de ces trois malades, prélevés un mois après la phase aiguë, agglutinaient l'une de nos souches néorickettsiennes, soit V 14, soit X 14.

Des essais d'isolement faits sur souris par voie nasale, sur œufs dans la cavité vitelline ou sur mérion, pour trois lots de *Dermacentor marginatus* prélevés sur vache ou sur jument malades et réagissant aux antigènes, n'ont pas donné de résultats, sauf un, celui provenant d'une jument, mais des passages n'ont pu être effectués. Quatre lots d'*Ixodes ricinus* prélevés sur bovins n'ont provoqué qu'une fois l'apparition transitoire d'éléments punctiformes, puis ceux-ci ont disparu. Un lot de *Dermacentor pictus* prélevés sur une vache qui venait de vêler mais qui n'avait pu se délivrer n'avait pas donné lieu à un isolement. Par contre, un lot d'*Ixodes hexa-*

gonus provenant d'une vache faisant une jaunisse avait permis transitoirement la mise en évidence sur souris et sur mérion d'éléments punctiformes. Seule une souche provenant d'*Ixodes ricinus* a pu être isolée et entretenue, tandis que neuf autres lots de tiques provenant de la même région du Cher s'avéraient négatifs.

Il s'agissait d'*Ixodes ricinus* prélevé sur une génisse charollaise au 5e jour d'une hyperthermie entre 40 et 41°, présentant une bronchopneumonie non traitée par un antibiotique, et encore négative vis-à-vis des antigènes néorickettsiens. Conservée 8 jours à l'étuve à 32° avec une humidité relative à 80 % pour permettre la culture des éléments virulents, la tique est débarrassée de son rostre et de ses œufs, lavée à l'alcool iodé puis à l'eau physiologique. Le broyat, dilué dans l'eau physiologique avec pénicilline-streptomycine, est inoculé à des œufs, à des souris par voie nasale, à des cobayes.

Inoculation à l'œuf. — Les œufs, inoculés dans la cavité vitelline, meurent entre 4 et 9 jours. Les frottis de membrane vitelline, colorés au Macchiavello, montrent des corps punctiformes, soit bleus, soit rouges. Six passages successifs d'œuf à œuf ont été réalisés. Ces éléments étaient le plus souvent arrondis, assez gros, quelquefois en grappe, comme ceux qu'on a coutume de voir dans la pneumonie du Chat (Baker).

Inoculation à la souris. — Quatre souris inoculées par voie intranasale, ont été sacrifiées entre le 5e et le 10e jour suivant l'inoculation. Les poumons de ces souris étaient œdémateux et les frottis de poumon colorés au Macchiavello ont montré des corps punctiformes bleus et rouges.

Un deuxième passage obtenu avec les poumons des souris n'a donné aucun résultat. Sept passages souris-souris ont alors été effectués aux dépens d'un cobaye inoculé avec la suspension de la tique. La souche s'adapte alors facilement, au premier passage la culture pulmonaire est obtenue vers le 10e jour, dès le 3e passage, les poumons des souris sont hépatisés et riches en corps punctiformes dès le 4e jour.

Inoculation au cobaye. — Un cobaye inoculé par voie intrapéritonéale, a présenté à partir du 7e jour, une température en plateau à 40°,6 jusqu'au 11e jour. Sacrifié au 12e jour, les poumons sont hépatisés, la rate augmentée de volume et il y a un exsudat vaginal. A l'examen microscopique de celui-ci, on note des éléments de 1 à 2 μ colorés en rouge au Macchiavello.

Un deuxième cobaye, inoculé, comme le premier, avec le broyat de tiques présente une courbe de température identique et meurt au 18e jour, avec les mêmes lésions.

Au deuxième passage, pratiqué avec un broyat des vaginales, de la rate et du cerveau du premier cobaye, on note la même réaction fébrile et les mêmes lésions anatomiques après la mort de l'animal. Les frottis des

vaginales montrent des cellules du type histiocytaire bourrées d'éléments de 1 à 2 μ colorés en rouge au Macchiavello.

Le sérum de ces cobayes s'est montré positif en agglutination vis-à-vis de la souche X 14 comme le sérum des malades piqués par *Dermacentor marginatus*.

(1) P. Giroud et J. Jadin, *Mém. Acad. roy. sc. colon.*, 1, 18 décembre 1954, fasc. 5, et *Ann. Soc. bel. méd. trop.*, 35, 1955, p. 9.

(2) P. Giroud, J. Colas-Belcour, R. Pfister et P. Morel, *Bull. Soc. Path. exot.*, 50, 1957, p. 529-532.

(3) P. Giroud et J. Colas-Belcour, *Bull. Soc. Path. exot.*, 50, 1957, p. 194.

A 15 h 25 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET

Sur la proposition du Comité national de Biochimie transmise par son Président, M. **René Fabre**, la délégation française à l'Assemblée générale que l'**Union internationale de Biochimie** doit tenir à Vienne du 1er au 6 septembre 1958, est constituée comme il suit :

Délégués comme Membres du Conseil de l'Union internationale de Biochimie :

MM. **Jean Roche**, **Jean-Émile Courtois**.

Délégués ayant droit de vote à l'Assemblée générale :

MM. **Max-Fernand Jayle**, **Edgar Lederer**.

Suppléants :

MM. **Paul Boulanger**, **Pierre Desnuelle**, **Pierre Grabar**, **Yves Raoul**.

Adjoints à la Délégation :

MM. **René Fabre**, Membre de l'Académie, **R. Archer**, **Didier Bertrand**, **Gérard Biserte**, Mlle **S. Bouchilloux**, Mme **Paulette Chaix**, MM. **Raymond Dedonder**, **Jean-Pierre Ebel**, **Yves Derrien**, **Dikran Dervichian**, **Louis Douste-Blazy**; **Jean Enselme**, Mmes **Marianne Grunberg-Manago**, **Yvonne Khouvine**, **MM. Serge Lissitzky**, **Pierre Malangeau**, **Paul Mandel**, Mlle **Christiane Marnay**, MM. **Raymond Michel**, **Jacques Monod**, **Roger Osteux**, **Jacques Polonovski**, Mlle **Mireille Rovery**, MM. **Georges Schapira**, **Jacques Senez**, Mlle **A. M. Staub**, MM. **Francis Tayeau**, **Roger Vendrely**, Mme **Colette Vendrely**, M. **René Wurmser**.

La séance est levée à 15 h 35 m.

L. B.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 12 MAI 1958.

PRÉSIDENCE DE M. PAUL MONTEL.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. **André Léauté**, élu Membre de la Section des Applications de la science à l'industrie, le 24 mars 1958, en remplacement de M. *Robert Esnault-Pelterie*, décédé, est introduit en séance par M. le Secrétaire perpétuel pour les Sciences mathématiques et physiques. M. le **Président** donne lecture de la Note publiée au *Journal Officiel de la République française* annonçant que, par décret du 28 avril 1958, son élection a été approuvée; il lui remet la médaille de Membre de l'Institut et l'invite à prendre place parmi ses Confrères.

M. le **Président** souhaite la bienvenue à M. **Cornelius Lanczos**, Professeur à l'Université de Dublin, qui assiste à la séance.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Un type de groupement en continu linéaire d'équations intégrales*. Note de M. **Georges Bouligand**.

1. Dans une Note récente (1), M. Marcel Coz a recherché l'indicatrice I d'une métrique variationnelle, sous condition de centrage et de convexité, comme ligne de niveau d'une intégrale

$$J_n(x, y) = \int_0^{2\pi} K_n(x, y;\, t)\, df(t) \qquad \text{ou, en bref : } \quad J_n = \omega(K_n, f),$$

où la fonction f, supposée croissante, est ainsi l'élément inconnu d'une équation intégrale de première espèce. La présence du paramètre n (réel, ≥ 1) introduit en fait une *famille* de telles équations. Les conditions nécessaires obtenues par l'auteur cité en vue d'une telle représentation quand on prend $n > 1$ (2) suggèrent, dans un but comparatif, d'expliciter quelques types de telles familles, pouvant dans l'étude de $J_n = \Omega(K_n, f)$ donner lieu à des rappro-

chements utiles. J'indique ici une première contribution apportée dans ce sens par la théorie des fonctions harmoniques.

2. On prend, par exemple, dans un R^3 où un repère orthonormal assigne à un point courant les coordonnées (x, y, z), une fonction $U(x, y, z)$ continue sur une boule $x^2+y^2+z^2 \leqq a^2$ et harmonique à l'intérieur. Puis on introduit les restrictions de U sur les sphères $x^2+y^2+z^2=\theta^2 a^2$, en égalant le paramètre θ (qui va supplanter n) à une constante entre o et 1. Quand on fixe U en donnant ses valeurs sur la sphère (A) de rayon a, on obtient les valeurs prises par sa restriction sur la sphère concentrique (A_0) de rayon θa, au moyen de l'intégrale de Poisson (IP). Le résultat est une fonction réelle analytique, régulière en tout point réel, sur chaque sphère (A_0).

Essayons d'inverser le processus, ou encore, en partant de valeurs supposées données de la restriction sur (A_0), de retrouver les valeurs de U sur (A). Il faut alors résoudre l'équation intégrale de première espèce (E, θ) provenant du recours à (IP). Or, quand θ tend vers zéro, les deux bornes (supérieure, inférieure) de U sur (A_0) tendent vers la moyenne des valeurs de cette fonction sur (A), soit vers U_0 : d'où, condition imposée à (E, θ) pour sa résolubilité. D'une manière plus précise, les inégalités classiques permettant d'encadrer le noyau de (IP) entre ses deux bornes subordonnent la résolution de (E, θ) à une « condition d'encadrement » ayant le type de celle de M. Marcel Coz en sa Note citée.

D'ailleurs, la condition d'encadrement ne suffit pas, pour cette résolubilité. Cette dernière exige que la fonction détenant l'harmonicité sur la boule de frontière (A_0) et prenant sur cette frontière les valeurs de la fonction donnée, hors du signe somme, dans (E, θ), admette un *prolongement analytique* valable dans toute la région comprise entre (A) et (A_0). Cette condition nécessaire sera notée (Pr. An.).

En outre, le cas traité ci-dessus réalisait une autre condition : ce prolongement s'accomplit en assurant la continuité sur (A). Un cas plus large apparaîtrait en imposant sur (A), à la restriction de U, d'être une fonction de carré sommable. On pourrait alors tabler, quand θ tend vers 1, sur la convergence en moyenne de la restriction de U sur (A_0) vers le développement en série de fonctions sphériques orthonormales, auquel donne lieu la restriction de U sur (A).

Enfin, il est utile d'introduire certains espaces vectoriels $(\mathcal{E}\mathcal{V})$. Partons des fonctions $U(x, y, z)$ harmoniques sur l'ensemble $x^2+y^2+z^2<a^2$ et astreintes sur (A) à être continues, ou plus largement, de carré sommable. Ces fonctions forment bien un $(\mathcal{E}\mathcal{V})$, et celui-ci est hilbertien : notons-le $(\mathcal{E}\mathcal{V}, a)$, afin de considérer en outre $(\mathcal{E}\mathcal{V}, \theta a)$, associé dans les mêmes conditions à l'ensemble $x^2+y^2+z^2<\theta^2 a^2$. Dès lors, en faisant décroître θ de 1 à o, les $U(x, y, z)$, introduites au début du présent alinéa, possèdent la propriété suivante (II) : leurs restrictions sur l'ensemble $x^2+y^2+z^2 \leqq \theta^2 a^2$

forment un espace vectoriel $(ev, \theta a)$ qui non seulement est inclus dans (ev, a), mais encore est inclus dans $(ev, \theta_1 a)$ pour tout θ_1 compris entre 1 et θ. Autrement dit, l'ensemble des restrictions des U sur la boule de rayon θa forme un espace vectoriel qui se contracte dans (ev, a) quand θ décroît (toujours ici, de type hilbertien).

3. Il s'agit maintenant d'étendre le matériel d'exemples où, accompagnées d'inclusions d'espaces vectoriels intervenant comme ci-dessus, des modalités de prolongement analytique vont conditionner la résolubilité de familles à un paramètre d'équations intégrales de première espèce.

Je rappelle d'abord un cas, d'aspect un peu différent de celui du n° 2 : son étude a été faite dans ma thèse ([3]), à propos de la famille des fonctions V harmoniques dans un domaine cylindrique vertical indéfini, ladite harmonicité ayant lieu pour $z > z_0$, étant entendu que l'axe des z est vertical. On suppose en outre la continuité pour $z \geqq z_0$, avec la possibilité de la remplacer, pour $z = z_0$, par une condition : être de carré sommable.

Il intervient donc bien les mêmes relations d'ordre. Quant à l'équation intégrale (E, h) mettant en dépendance les restrictions de V, d'une part à la section z_0, d'autre part à la section $z = h$ (au-dessus de $z = z_0$), elle est déterminée quand on impose notamment à l'une quelconque des V de rester bornée au-dessus d'une section droite du domaine cylindrique et de s'annuler sur la partie cylindrique de la frontière. C'est la résolution du problème de Dirichlet dans la partie $z_0 < z < h$ de ce domaine, avec annulation sur la frontière latérale qui fournit encore l'équation (E, h), dont la résolubilité fait reparaître une condition (Pr. An.) Mêmes remarques, en termes d'espaces vectoriels, qu'au n° 2.

4. Après ce cas de transition, on peut prendre plus généralement un domaine Ω, c'est-à-dire un ouvert connexe qui soit borné comme en l'exemple du n° 2 ou non borné comme en celui du n° 3. Pour simplifier, on s'imposera que Ω n'a pas de point frontière irrégulier, et de plus, s'il est non borné, que la recherche d'une V harmonique dans Ω avec valeurs données sur sa frontière F, valeurs continues et bornées sur F, se réalise par un processus univoque, dès qu'on astreint aussi V à rester bornée sur $\overline{\Omega}$. Cela posé, aux sphères (A_θ) du n° 2 ou aux sections droites $z = h$ du n° 3, on substitue maintenant un clivage, dans lequel Ω est balayé sans lacune ni chevauchement par les clivantes utilisées. On note $\Sigma|\tau$ l'une d'elles, où τ est un paramètre réel qui croît d'une valeur initiale convenue α à une valeur maxima μ finie ou infinie. L'unique $\Sigma|\tau$ qui passe en un point courant de $\overline{\Omega}$ est prise *analytique,* sauf peut-être pour α et pour μ. En outre, pour tout couple ν, ϖ de valeurs intermédiaires distinctes (avec $\nu < \varpi$), on suppose $\Sigma|\nu$ et $\Sigma|\varpi$ disjointes. Alors la réunion des $\Sigma|\tau$ redonne $\overline{\Omega}$. En outre, si un mobile chemine dans Ω de manière que la valeur de τ pour une quelconque de ses

positions augmente constamment, le choix du couple ν, ϖ ci-dessus définit une décomposition de Ω en trois parties Ω_1 provenant des cas $\tau \leqq \nu$, Ω_2 des cas $\nu < \tau \leqq \varpi$, Ω_3 des cas $\varpi < \tau$. Par résolution d'un problème de Dirichlet, on forme encore l'équation intégrale $E(\nu, \varpi)$ [ou, en particulier $E(\alpha, \varpi)$] mettant en dépendance les valeurs d'une V, d'une part sur $\Sigma|\nu$ [ou resp. $\Sigma|\alpha$], d'autre part sur $\Sigma|\varpi$. A ce titre sera seul retenu le cas où l'on impose à V de s'annuler sur la partie de F engendrée éventuellement par les bords des $\Sigma|\tau$ pour τ augmentant depuis α jusqu'à μ. La résolubilité de $E(\nu, \varpi)$ par rapport à la restriction sur $\Sigma|\nu$ de V quand est donnée sa restriction sur $\Sigma|\varpi$ exige encore une condition (Pr. An.).

Ce type de solidarité entre deux restrictions d'une V, chacune pour une $\Sigma|\tau$ pour les valeurs distinctes ν et ϖ du paramètre τ, remet en œuvre les relations d'ordre rencontrées aux nos 2 et 3, y compris les *inclusions d'espaces vectoriels* ($\mathcal{EV}$). La dite solidarité diffère de celle prise en compte dans plusieurs de mes publications sous la rubrique équations solidaires de l'équation de Laplace ([4]). Il s'agissait alors d'équations intégro-différentielles, efficaces dans les cas où une séparation de variables livrait d'emblée une décomposition spectrale de leurs solutions. Par contre, l'analyse ci-dessous n'introduit que des opérateurs linéaires positifs n'impliquant aucune dérivation. Mes recherches rappelées avaient insisté sur le cas des fonctions harmoniques astreintes à être positives dans Ω (étant maintenues les conditions précédentes sur F). Il est à retenir que les parties des ($\mathcal{EV}$) introduits ci-dessus qui correspondent à ces fonctions positives se plient aux mêmes inclusions que les ($\mathcal{EV}$) auxquels on emprunte ces parties. En outre l'intérêt objectif de ce cas des fonctions positives, en ce qui concerne l'équation de Laplace, favorise ici les rapprochements désirés avec les familles d'équations du no 1. De nouveaux résultats de M. Marcel Coz ([5]) en livrent d'ailleurs la justification.

5. Il y a donc place pour une théorie générale embrassant les cas obtenus au no 4 par l'idée de solidarité laplacienne, et transposables à une équation de type elliptique à coefficients analytiques; l'espace euclidien peut d'ailleurs être supplanté par un espace riemannien de métrique analytique. D'une manière plus large, on peut adopter comme prémisses les hypothèses énoncées au 1er alinéa du no 4, en remplaçant le recours d'une équation de type elliptique par un « *processus à la Dirichlet* », intervenant à titre indépendant pour les parties (P) de genre Ω_1, Ω_2, ou Ω_3 du domaine Ω, processus qui requiert pour exprimer V des opérateurs linéaires positifs n'impliquant aucune dérivation et dont l'efficacité se réduit en chaque cas aux ensembles $\Sigma\tau$ inclus dans la frontière de (P). On peut assouplir quant à la dimension et sortir du champ analytique. La dite théorie visant à maintenir les mêmes relations d'ordre dans l'étude d'équations intégrales en chaîne linéaire acquerrait sa pleine portée dans une synthèse axiomatique édifiée au même point de vue que la théorie des *potentiels généralisés* ([6]).

(1) M. Coz, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 877.
(2) G. Bouligand, *loc. cit.*, p. 345.
(3) *Bull. Soc. Math.*, 42, 1914, p. 208.
(4) *Mém. Sc. Math.*, 11, 1926, p. 24-33; *Ann. Éc. Norm. Sup.*, 3e série, 48, 1931, p. 92-152.
(5) M. Coz, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2715.
(6) M. Brelot, *Ann. Inst. Fourier*, 4, 1952, p. 118-120 (exposé synthétique, à partir des travaux de M. Henri Cartan).

M. **René Fabre**, en présentant l'Ouvrage intitulé : *French Bibliographical Digest Pharmacy*, s'exprime en ces termes :

M. Pierre Donzelot, alors représentant des Universités françaises auprès des Universités américaines avait pensé qu'il était utile de faire connaître dans les pays anglo-saxons les travaux français ayant trait à certaines disciplines, et peu connus des chercheurs de ces pays. C'est ainsi, par exemple, qu'un fascicule relatif à la Géologie a déjà paru dans cette collection et a connu un grand succès.

Il m'a été demandé de rédiger, en langue anglaise, un Ouvrage relatif aux sciences pharmaceutiques, et j'ai l'honneur de déposer les deux volumes traitant de ce sujet sur le Bureau de l'Académie.

Après avoir traité, dans cet Ouvrage, de l'organisation de l'enseignement et de la recherche pharmaceutique en France, j'ai rédigé des extraits des travaux français ayant trait aux sciences pharmaceutiques (Chimie, Botanique, Pharmacodynamie, Biologie, etc.) ainsi que des thèses soutenues dans les diverses Facultés françaises au cours des trois dernières années.

Si j'en juge par la correspondance reçue depuis la publication de cet ouvrage, je puis espérer avoir fait connaître, dans les pays de langue anglaise des travaux qui y étaient souvent ignorés.

M. **Maurice Roy** fait hommage à l'Académie d'un fascicule : *René Dugas* (1897-1957), qui contient le texte d'une allocution qu'il a prononcée au cours d'une cérémonie consacrée à la mémoire de celui-ci, le 16 décembre 1957.

M. **Erich von Tschermak-Seysenegg** adresse en hommage à l'Académie deux fascicules intitulés : 1° *The rediscovery of Gregor Mendel's work; An Historical Retrospect* 2° *Blütenbiologische Beobachtungen an* Codiæum variegatum *am Fensterbrett eines alten Pflanzenzüchters*.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **René Fabre** : Flore agronomique des Antilles françaises. Volume I, *Flore des champs de canne à sucre*, par Henri et Madeleine Stehlé.

CORRESPONDANCE.

M. le **Ministre de l'Éducation nationale, de la jeunesse et des sports**, invite l'Académie à lui présenter un candidat au Cours de Physiologie du Travail du Conservatoire national des Arts et Métiers, actuellement vacant.

(Renvoi à la Section de Médecine et chirurgie.)

M. le **Préfet de la Seine** informe l'Académie de la création d'un Grand Prix scientifique de la Ville de Paris, au jury duquel les Secrétaires perpétuels de l'Académie appartiendront es qualité.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Culture des tissus en dialyse et utilisation de cette technique en virologie*, par Jean Vieuchange ;

2° *Science et Musique*, par André Arnoux;

3° *X-Ray orientation investigations on neoprene and cellulose materials*, by P.-H. Lindgren (*Thèse*, Uppsala);

4° *A photometric and statistical investigation into stars in bright and dark regions in Auriga*, by Olof Eklöf (*Thèse*, Uppsala) ;

5° Danish National committee on technical assistance. *Denmark and the United Nations expanded program of technical assistance*.

ALGÈBRE. — *Généralisation de la notion de « domaine circulaire » du plan complexe; applications.* Note de M. **Spiros Zervos**, présentée par M. Paul Montel.

La notion introduite permet d'étendre les théorèmes de Gauss-Lucas et de Laguerre-Walsh à des structures algébriques très générales; ces théorèmes étant à la base de divers résultats classiques de la géométrie des zéros des polynomes, on obtient ainsi l'extension de ces résultats aux structures en question.

Terminologie, notations. — $\emptyset$=ensemble vide; $\mathfrak{P}$ (E)=ensemble des parties de l'ensemble E; permutation de E = application biunivoque de E sur lui-même; $N^* =$ ensemble des entiers > 0; R = droite numérique; C = plan complexe; $B_C =$ ensemble des parties convexes de C; car K = caractéristique de K.

1. Généralisation des « domaines circulaires » de C. — *Hypothèses* : K = corps, non nécessairement commutatif; K_ω = corps projectif de support $K \cup \{\omega\}$, ω désignant l'élément infini; φ_ζ = la permutation de K_ω définie par $\varphi_\zeta(z) = (\zeta - z)^{-1}$.

Définition. — Une permutation de K_ω sera appelée *homographie de pôle* ζ si, pour (a, b, ζ) élément donné de K^3, elle est de la forme $z' = (az + b)(z - \zeta)^{-1}$ avec $ba^{-1} \neq -1$, ou de la forme $(z - \zeta)^{-1}(za + b)$ avec $a^{-1}b \neq -1$.

Définition 1. — *Une partie* $B(\ni K)$ *de* $\mathfrak{P}(K)$ *sera dite « S-ensemble » si l'on a, pour tout* $x \in K$: $B + x = xB = Bx = B$ *et* $\{x\} \in B$.

Notations. — Les éléments de B seront notés « s. e. »; $(K_\omega, B) = K_\omega$ muni de B.

Exemple 1 : K est commutatif; $M(\ni 0, 1)$ = partie donnée de K; B = ensemble des parties A de K telles que, pour tout $n \in N^*$, les relations $a_i \in A (i = 1, \ldots, n)$ impliquent que $\sum \mu_i a_i \in A$, pour toute suite (μ_i) d'éléments de M telle que $\sum \mu_i = 1$.

Exemple : K = C, M = segment $[0, 1]$ de R; alors, $B = B_C$.

Définition 2. — (K_ω, B) *est donné. Une partie* A *de* K_ω *sera notée « d. e. » si elle est soit un des ensembles,* $\emptyset$, K, K_ω, *soit telle que, pour tout* $\zeta \in K - A$, $\varphi_\zeta(A)$ *soit un s. e.*

Notation : $\mathcal{D}(K_\omega, B)$ = ensemble des d. e. de (K_ω, B). Si l'on remplaçait φ_ζ par une homographie quelconque de pôle ζ, ceci n'affecterait pas $\mathcal{D}(K_\omega, B)$.

Théorème 1. — *Chaque homographie effectue une permutation de* $\mathcal{D}(K_\omega, B)$.

Corollaire 1.1. — *Tout d. e* $\not\ni \omega$ *est un s. e.*

Note. — Le complémentaire d'un d. e. n'est pas, *en général*, un d. e. Exception importante : $(K_\omega, B) = (C_\omega, B_C)$.

2. La forme intrinsèque du théorème de Laguerre-Walsh. — Hypothèses et notations : $E' \neq \emptyset$; $F \in \mathfrak{P}(E')$ et est demi-treillis pour l'intersection ensembliste (on n'aura pas besoin du fait évident que F est alors un vrai treillis). Tout élément de F sera noté « f. e. »; l'intersection de tous les f. e. contenant un ensemble donné A est un f. e, dit *f-enveloppe de* A et noté $f(A)$; f = l'application (isotone) $\mathfrak{P}(E') \to F$ définie par $A \to f(A)$. $E \neq \emptyset$; σ = application : $E \to E'$.

Définition 3 *a*. — *Une partie* H *de* E *sera notée «* h_σ*. e » si* $\sigma(H)$ *est un f. e.*

Théorème 2*a*. — *Si un* h_σ*. e* H *contient l'ensemble* A *alors* $H \supset \overset{-1}{\sigma}(f(\sigma(A)))$.

Corollaire 2*a* 1. — *Si, de plus,* $y \in E'$ et $\overset{-1}{\sigma}(y) \cap H = \emptyset$, *alors* $y \notin f(\sigma(A))$.

Associons à chaque ensemble $A(\in \mathfrak{P}(E))$ une famille $(\sigma_i)(L \in I_A)$ d'applications $\sigma_i : E \to E'$.

Définition 3*b*. — *Une partie* Θ *de* E *sera notée* « h. e. » [*par rapport à* (σ_i); $(i \in I_\Theta)$] *si, pour tout* $i \in I_\Theta$, $\sigma_i(\Theta)$ *est un f. e.*

THÉORÈME 2 *b*. — *Si un h. e.* Θ *contient un ensemble* A, *on a pour tout* $i \in I_\Theta$, $\Theta \supset \overset{-1}{\sigma_i}(f(\sigma_i(A)))$.

Corollaire 2 *b* 1 évident.

Cas du plan complexe : $E' = E = C_\omega$, $F = B_C$, $\sigma_i(z)^{-1} = (i - z)$, et $I_A = C - A$; le théorème 2*b* et le corollaire 2*b*1 donnent alors, respectivement, le théorème de Laguerre-Walsh [1] et celui de Gauss-Lucas [2].

3. APPLICATIONS. — L'utilisation simultanée du contenu de 1 et 2 rend évident le

THÉORÈME 3. — $K =$ *corps commutatif;* $M(\ni 0, 1) =$ *partie donnée de* K*;* B *est défini comme dans l'exemple* 1 *du paragraphe* 1. *Si, dans ces hypothèses,* Θ *est un d.e.*[de (K_ω, B)] *contenant* $a_i (i = 1, \ldots, n)$, *la relation* $\sum_i \mu_i(\zeta - \alpha_i)^{-1} = (\zeta - x)^{-1}$, *où* $\sum \mu_i = 1$, *fait correspondre à chaque* $\zeta \in K - \Theta$ *un* $x \in \Theta$.

COROLLAIRE 3.1. — *Si, de plus,* $\omega \notin \Theta$, *alors* Θ *contient toutes les racines de l'équation en* ζ *:* $\sum_i \mu_i(\zeta - \alpha_i) = 0$ (notée : ε).

COROLLAIRE 3.1.1. — *Si* (Θ_j) $(j \in J)$ *est une famille de d. e.* $\not\ni \omega$, *chacun desquels contient* $a_1, \ldots, a_n$, *alors* $\cap \Theta_j$ *contient toutes les racines de l'équation* ε.

Les énoncés de la forme 3.1.1 sont évidents à partir de ceux de la forme 3.1.

On supposera invariablement dans la suite que K est commutatif, que $m, n \in N^*$, et que, *si car* K *est* $\neq 0$, *n est* $<$ *car* K.

DÉFINITION 4. — *Une partie* A *de* K *sera appelée « n-convexe » si, pour tout* $m \leqq n$, *les relations* $a_i \in A (i = 1, \ldots, n)$ *impliquent que* $m^{-1} \sum a_i \in A$.

L'ensemble B des parties *n*-convexes de K est un S-ensemble; on considérera ci-dessous toujours *ce* (K_ω, B), en supposant de plus que K *est algébriquement clos*.

THÉORÈME 4. — *Si, dans ces hypothèses,* $p(z)$ *est un polynome de degré* $\leqq n$, *à coefficients dans* K, *tout d. e.* $\not\ni \omega$ *contenant tous les zéros de* $p(z)$ *contient également tous les zéros de sa dérivée formelle* $p'(z)$.

Ce théorème (qui coïncide avec le théorème de Gauss-Lucas dans le cas classique) permet d'étendre à (K_ω, B), d'une part nombre de résultats relatifs au problème de Landau-Montel, d'autre part, la plupart des résultats relatifs aux polynomes apolaires. Exemples :

THÉORÈME 5 [« de Landau-Allardice-Ballieu » [3], [4]]. — *Notations :* $n = \nu_{m-1}$, $p(z) = p_m(z) = 1 + z + a_{\nu_1} z^{\nu_1} + \ldots + a_{\nu_{m-1}} z^{\nu_{m-1}}$. *Si* Θ *est un d. e. ne contenant ni* 0, *ni* $-[\nu_1/(\nu_1 - 1) \ldots \nu_{m-1}/(\nu_{m-1} - 1)$, $K - \Theta$ *contient au moins un zéro de* $p_m(z)$. [Méthode de démonstration « de Fejér-Montel » [5], [6]].

Notation : $C_\nu^\mu = \nu(\nu - 1) \ldots (\nu - \mu + 1)(\mu\,!)^{-1}$. On supposera par la suite que : *si car* K *est* $\neq 0$, *le degré n des polynomes considérés vérifie les inégalités* $C_n^\lambda <$ *car* K $(\lambda = 1, \ldots, n)$.

THÉORÈME 6 [« de Grace [2] »]. — *Si les polynomes* $f(z)=\sum c_n^i a_i z^i$ *et* $g(z)=\sum c_n^i b_i z^i$ *vérifient la relation* (« *d'apolarité* ») $\sum(-1)^i c_n^i a_i b_{n-i}=0$ $(i=1, \ldots, n)$, *tout d. e. qui contient tous les zéros de l'un contient au moins un zéro de l'autre.*

Les corollaires bien connus de Szegö et de Walsh sont encore valables; on a, en particulier le

THÉORÈME 7. — *Notation :* $p(z)=z^n+a_1 z^{n-1}+\ldots+a_n$, $a_i \in \mathrm{K}$; $\sqrt[j]{a}_{j^i}\,(i_j=1, \ldots, j)$ désigne les j $j^{\text{ièmes}}$ racines distinctes de a. *Tout d. e contenant :* $-\sqrt[n]{a_n}_{i_n}$, $-\sqrt[n]{a_n}_{i_n}-\sqrt[n-1]{a_{n-1}}_{i_{n-1}}$, $\ldots$, $-\sqrt[n]{a_n}_{i_n}-\ldots-a_1$, *où les* i_j *décrivent, indépendamment les uns des autres, respectivement les ensembles* $\{1, \ldots, j\}$ *contient tous les zéros de* $p(z)$ [« Walsh [1] »].

THÉORÈME 8 [« de Grace-Heawood » [1], [2]]. — *Soit* $f(z)$ *un polynome de degré fixe n ayant deux zéros distincts* z_1, z_2 *fixes et les autres* $n-2$ *zéros arbitraires dans* K. *Le couple* z_1, z_2 *détermine alors entièrement un ensemble de d. e. dont chacun contient au moins un zéro de la dérivée formelle* $f(z)$ *de* $f(z)$; *cet ensemble est constitué de tous les d. e. contenant toutes les racines de l'équation*

$$(z-z_1)^n=(z-z_2)^n$$

THÉORÈME 9 [« de Biernacki [7] »]. — *Soit* $f(z)$ *un polynome de degré* n *et* $\alpha_1, \ldots, \alpha_n$ *ses zéros. Si* Θ *est un d. e. contenant* $\alpha_1, \ldots, \alpha_n$, *alors chaque zéro du polynome* $h(z)=z^{-1}\int_0^z f(z)\,dz$ (intégration *formelle*) *est contenu dans au moins un des d. e.* $(-1+\eta_i)\Theta$, *où* η_i *décrit l'ensemble des* n $(n+1)^{\text{ièmes}}$ *racines de* 1 *différentes de* 1.

(1) DIEUDONNÉ, *Mémorial Sc. Math.*, 93.
(2) MARDEN, *The Geometry of the Zeros*, *Math. Surveys*, 3.
(3) ALLARDICE, *Bull. Amer. Math. Soc.*, 13, p. 443.
(4) BALLIEU, *Mém. Soc. Roy. Sc. Liège* (4), 1, p. 129.
(5) FEJÉR, *Math. Ann.*, 65, p. 413.
(6) MONTEL, *Selecta*, p. 205.
(7) BIERNACKI, *Ann. Univ. Marie Curie*, 9, p. 81, Lublin, 1957.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *La convergence des fonctions surharmoniques et des potentiels généralisés.* Note de M. **MARCEL BRELOT**, présentée par M. Paul Montel.

Prolongeant deux Notes antérieures (1) sur une axiomatique généralisant les fonctions harmoniques et surharmoniques, on reprend les trois axiomes fondamentaux, on ajoute un axiome de « domination » et l'hypothèse d'une base dénombrable de l'espace. Cela suffit pour étendre le grand théorème de convergence sur les fonctions surharmoniques et les potentiels classiques.

1. Nous continuons l'étude axiomatique développée dans deux Notes ([1]), en conservant les définitions et notations (les fonctions « principales », généralisant les fonctions harmoniques étant, comme il était sous-entendu, essentiellement finies continues). Nous ne supposons d'abord que les axiomes I, II, III dans l'espace Ω.

Notation. — Soit ω ouvert $\subset\Omega$ et f sur la frontière ω^* dans $\overline{\Omega}$. On appelle $\overline{\mathrm{H}}_f^\omega$ l'enveloppe inférieure (qui est $+\infty$, $-\infty$ ou p) des $\overline{p}$-fonctions dont la limite inférieure en tout point-frontière est $>-\infty$ et $\geqq f$. On pose $\underline{\mathrm{H}}_f = -\overline{\mathrm{H}}_{(-f)}$.

Remarque. — Supposons qu'il existe dans Ω une $\overline{p}^*$-fonction >0, alors toute $\overline{p}$-fonction $\geqq 0$ hors d'un compact est $\geqq 0$ dans Ω. Soit une $\overline{p}^*$-fonction $v>0$ et $\omega\subset\overline{\omega}\subset\Omega$; $\overline{\mathrm{H}}_v^\omega$ prolongée par v puis régularisée donne une $\overline{p}$-fonction >0 dont la borne inférieure dans ω est >0; d'après la propriété (e) des $\overline{p}$-fonctions, $\underline{\mathrm{H}}_f^\omega \leqq \overline{\mathrm{H}}_f^\omega$. Si v considérée est finie continue dans $\overline{\omega}$, $\underline{\mathrm{H}}_v^\omega = \overline{\mathrm{H}}_v^\omega$.

2. $\mathcal{S}$-fonctions. — v réelle dans Ω est dite $\mathcal{S}$-fonction si :

1° elle est localement bornée inférieurement;

2° quel que soit le domaine, ou, ce qui est équivalent, l'ouvert $\omega\subset\overline{\omega}\subset\Omega$ et $x\in\omega$, $v(x)\geqq\overline{\mathrm{H}}_v^\omega(x)$ $\left(\text{qui, si } \omega \text{ est régulier, vaut} \int v\, d\rho_x^\omega\right)$.

C'est donc une $\mathcal{S}_{\mathcal{B}}$-fonction pour toute base $\mathcal{B}$. Les $\mathcal{S}$-fonctions ont aussi les propriétés a, c, e des $\overline{p}$-fonctions. Une suite croissante, un ordonné filtrant décroissant de telles fonctions, localement bornées inférieurement, convergent vers une $\mathcal{S}$-fonction. On notera $\mathcal{S}^*$ les $\mathcal{S}$-fonctions $\not\equiv+\infty$.

3. Réduite et balayée. — Soit dans Ω une $\overline{p}^*$-fonction $v\geqq 0$. On appellera réduite $(\mathrm{R}_v^\mathrm{E})_\Omega$ de v pour l'ensemble $\mathrm{E}\subset\Omega$, ou brièvement R_v^E, l'enveloppe inférieure des $\overline{p}$-fonctions $\geqq 0$ égales (ou $\geqq$) à v sur E. Elle est croissante de E. C'est une $\mathcal{S}^*$-fonction dont la régularisée $\hat{\mathrm{R}}_v^\mathrm{E}$ est une $\overline{p}^*$-fonction dite balayée de v pour E ou extrémisée de v pour CE. On définit de même $(\mathrm{R}_v^\mathrm{E})_\omega$ dans un ouvert partiel ω. Si E est fermé dans ω, $(\mathrm{R}_v^\mathrm{E})_\omega$ vaut sur CE, $\overline{\mathrm{H}}_{\underset{*}{v}}^{\mathrm{CE}}$ où $\underset{*}{v}$ est la fonction v prolongée par 0 au point d'Alexandroff de Ω.

Propriétés. — 1° R_v^E tend vers la plus grande p-minorante de v dans Ω selon l'ordonné filtrant des E dont le complémentaire est relativement compact dans Ω;

2° $$(\mathrm{R}_v^{\mathrm{E}\cap\omega})_\omega \leqq (\mathrm{R}_v^{\mathrm{E}\cap\omega})_\Omega \leqq (\mathrm{R}_v^\mathrm{E})_\Omega \leqq (\mathrm{R}_v^{\mathrm{E}\cup\mathrm{C}\omega})_\Omega$$

et les termes extrêmes diffèrent dans ω d'au plus $\overline{\mathrm{H}}_{\underset{*}{v}}^\omega$ qui tend vers zéro, si v est un potentiel, selon l'ordonné filtrant des $\omega\subset\overline{\omega}\subset\Omega$.

Théorème 1. — *Soit v une $\overline{p}$-fonction finie continue $\geqq 0$; R_v^E est l'enveloppe inférieure des R_v^ω pour les ω ouverts contenant* E; *si* E_1, E_2 *sont compacts* : $\mathrm{R}_v^{\mathrm{E}_1\cup\mathrm{E}_2}+\mathrm{R}_v^{\mathrm{E}_1\cap\mathrm{E}_2}\leqq\mathrm{R}_v^{\mathrm{E}_1}+\mathrm{R}_v^{\mathrm{E}_2}$ ([2]). *De sorte que $\mathrm{R}_v^\mathrm{E}(x_0)$ pour ce v et x_0 fixés, est une fonctionnelle du compact* E, *capacité de Choquet fortement sous-additive* ([3]). *La capacité extérieure correspondante de* E *quelconque vaut* $\mathrm{R}_v^\mathrm{E}(x_0)$.

4. *Ensembles polaires.* — E dans Ω_0 ouvert $\subset \Omega$ est dit *polaire* dans Ω_0 s'il existe une $\bar{p}^*$-fonction $\geqq 0$ égale à $+\infty$ au moins sur E ; il est dit intérieurement polaire si tout compact contenu est polaire. Quasi partout signifie sauf sur un ensemble polaire.

Critère. — S'il existe une $\bar{p}^*$-fonction $v > 0$ dans Ω_0 (donc une fonction analogue finie continue), pour que E soit polaire, il faut et il suffit que $(\hat{R}_v^E)_{\Omega_0} = 0$.

Application. — Un ensemble K-analytique ([3]) dans Ω_0, intérieurement polaire est polaire.

Propriétés. — Toute réunion dénombrable d'ensembles polaires est polaire. E polaire est d'intérieur vide et sa fonction caractéristique est une $\mathcal{S}$-fonction de régularisée nulle. Soit E fermé et polaire dans ω connexe ; $C_\omega E$ est connexe et toute $\bar{p}$-fonction dans $C\omega$, localement bornée inférieurement dans ω, se prolonge en $\bar{p}$-fonction dans ω (de façon unique).

Théorème 2. — *Supposons dans* Ω *l'existence d'un potentiel* $V > 0$ Si E est localement polaire (*c'est-à-dire que* $E \cap \omega$ *est polaire dans un voisinage ouvert* ω *tout point*), E *est polaire dans* Ω.

On se ramène à voir que si $E \subset \bar{E} \subset \omega \subset \bar{\omega} \subset \Omega$ est polaire dans ω, il est polaire dans Ω. On montre que $(R_V^E)_\Omega$ principale hors $\bar{E}$ vaut dans ω hors $\bar{E}$ une p-fonction définie dans ω ; donc elle est nulle hors $\bar{E}$.

5. Avec les seuls axiomes I, II, III, examinons l'axiome suivant plus fort que IV :

Axiome IV'. — *Pour tout potentiel* v *localement borné, sa réduite pour le complémentaire d'un domaine* $\omega \subset \bar{\omega} \subset \Omega$ *vaut, dans* ω, v *s'il y est principal.*

Il s'ensuit que cette réduite vaut dans ω en général, la plus grande p-minorante de v dans ω, puis que cet énoncé s'étend : 1° à une fonction v qui serait seulement $\bar{p}^*$-fonction $\geqq 0$ localement bornée et à ω ouvert $\subset \bar{\omega} \subset \Omega$;

2° Au même potentiel v mais à ω ouvert quelconque $\subset \Omega$.

Forme équivalente (*Principe de domination*). — Tout potentiel (et par suite toute $\bar{p}$-fonction $\geqq 0$) majorant un potentiel localement borné v sur le support de celui-ci (complémentaire du plus grand ouvert où v est principal) le majore partout.

6. *Remarque.* — Lorsque Ω est à base dénombrable, on dispose d'un lemme topologique ([4]), et il suit d'autre part de I, II, III : 1° tout potentiel est limite d'une suite croissante de potentiels finis continus ; par suite, si v est une $\bar{p}^*$-fonction $\geqq 0$ dans Ω et $\omega \subset \bar{\omega} \subset \Omega$, $\underline{H}_v^\omega = \overline{H}_v^\omega$; 2° pour E polaire, tout R_v^E est nul sur CE.

7. Convergence des $\bar{p}$-fonctions. — On suppose I, II, III, IV' et Ω à base dénombrable.

Lemme. — *S'il existe un potentiel* > 0, *toute* $\mathcal{S}$-*fonction* $v \geqq 0$ *et localement bornée diffère de sa régularisée sur un ensemble intérieurement polaire.*

Car si $v - \hat{v} > 0$ sur un compact $K \subset \omega \subset \bar{\omega} \subset \Omega$, alors $\hat{v} \geqq \overline{H}_v^{\omega-K} \geqq \overline{H}_v^{\omega-K}$

d'où $\overline{H}_{v}^{\omega-K} = \overline{H}_{\hat{v}}^{\omega-K}$ puis $\overline{H}_{v-\hat{v}}^{\omega-K} \leq \overline{H}_{v}^{\omega-K} - \overline{H}_{\hat{v}}^{\omega-K} = 0$. Il s'ensuit que K est polaire dans ω donc dans Ω.

THÉORÈME 3. — *L'enveloppe inférieure d'une famille de $\overline{p}$-fonctions $v_i \geq 0$ vaut quasi-partout une $\overline{p}$-fonction (régularisée de l'enveloppe).*

Évident s'il n'y a pas de potentiel > 0. Sinon grâce à un tel potentiel fini continu V_0 et aux enveloppes des v_i avec λV_0, on se ramène à des v_i localement bornés uniformément. $\widehat{\operatorname{Inf}} v_i = \widehat{\operatorname{Inf}} v_{\alpha_n}$ pour α_n convenable. L'ensemble où $\operatorname{Inf} v_{\alpha_n} \neq \widehat{\operatorname{Inf}} v_{\alpha_n}$ est borélien intérieurement polaire donc polaire.

Application : $\hat{R}_v^E$ est la plus petite $\overline{p}$-fonction ≥ 0 majorant v sur E quasi-partout.

Pour étudier des v_i seulement localement bornés inférieurement, on pourra supposer que IV′ est valable pour les domaines d'une base; on aura l'énoncé du théorème 3 localement, donc globalement s'il existe un potentiel > 0.

(1) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1688 et 246, 1958, p. 2334.

(2) On se ramène à un potentiel et à $\omega \subset \overline{\omega} \subset \Omega$.

(3) G. CHOQUET, *Ann. Instit. Fourier*, 5, 1954, p. 131-295.

(4) M. BRELOT et G. CHOQUET, *J. Madras Univers.*, 27 B, 1957, p. 277-286.

FONCTIONS RÉELLES. — *Sur l'uniformisation des ensembles nommables.*

Note (*) de M. MOTOKITI KONDÔ, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Discussion sur l'existence effective d'uniformisateurs des ensembles nommables (E) ou bien (P) et l'application du principe d'uniformisation sur celui de séparation.

1. Comme on le sait, le principe de séparation est fondamental dans la théorie des ensembles analytiques et l'on peut aboutir à divers résultats sur ces ensembles en se servant de ce seul principe, mais dans la théorie des ensembles projectifs de la seconde classe, le principe d'uniformisation est plus important que celui de séparation (1). En effet, le principe d'uniformisation, fournit les propriétés fondamentales de ces ensembles. Or, il me paraît que le principe d'uniformisation n'est pas moins fondamental dans la théorie des ensembles projectifs des classes supérieures. En effet, on peut démontrer les

THÉORÈME 1. — *Tout ensemble nommable (P_n, k, k) peut être uniformisé par la différence de deux ensembles nommables (P^n, k, k).*

Remarque. — Pour le cas où $n = 1$ du théorème 1, l'uniformisateur peut être choisi de manière qu'il est nommable (P_1, k, k).

THÉORÈME 2. — *Tout ensemble nommable (P^n, k, k), où $n \geq 2$, peut être uniformisé par un ensemble nommable (P^n, k, k).*

THÉORÈME 3. — *Tout ensemble nommable (P^n_n, k, k), où $n \geq 2$, peut être uniformisé par un ensemble nommable (P^n_n, k, k).*

Ces théorèmes, où $\mathfrak{k}$ désigne le continu projectif, appartiennent à l'analyse projective $\mathcal{A}(\mathfrak{k}, \mathfrak{k})$ [2]. Et l'on peut transposer ces théorèmes sans changement essentiel dans le modèle Δ de M. K. Gödel [3]. Or, en se servant du théorème 1, on peut démontrer les

Théorème 4. — *Deux ensembles d'un même espace* $A_k(k=1, 2)$, *nommables* $(P_n, \mathfrak{k}, \mathfrak{k})$, *où* $n \geq 2$, *disjoints l'un à l'autre peuvent être séparés par deux ensembles* $B_k(k=1, 2)$ *nommables* $(P^n_n, \mathfrak{k}, \mathfrak{k})$ *et disjoints l'un à l'autre, à savoir* $A_k \leq B_k(k=1, 2)$ *et* $B_1 \cap B_2 = 0$.

Théorème 5. — *Deux ensembles d'un même espace* $A_k(k=1, 2)$ *nommables* $(P^n, \mathfrak{k}, \mathfrak{k})$ [*ou bien* $(P_n, \mathfrak{k}, \mathfrak{k})$], *où* $n \geq 2$, *peuvent être séparés par deux ensembles* $B_k(k=1, 2)$ *nommables* $(P^n, \mathfrak{k}, \mathfrak{k})$ *et disjoints comme il suit :* $A_1 \cap \complement A_2 \leq B_1$, $A_2 \cap \complement A_1 \leq B_2$ *et* $B_1 \cap B_2 = 0$.

Les théorèmes 4 et 5 sont équivalents aux propositions de M. P. Novikoff [4] qui sont énoncées sans aucune démonstration pour un nombre naturel n assez grand et remarquées par M. J. W. Addison [5], sans aucune démonstration encore, mais sont vraies pour tout nombre naturel $n (n \geq 2)$.

2. Or, correspondant aux théorèmes 1-5, on a les théorèmes 1′-5′ obtenus en remplaçant *nommable* $(P^n, \mathfrak{k}, \mathfrak{k})$, $(P^n_n, \mathfrak{k}, \mathfrak{k})$ et $(P_n, \mathfrak{k}, \mathfrak{k})$ par *nommable* $(E^n, \mathfrak{k})$, $(E^n_n, \mathfrak{k})$ et $(E_n, \mathfrak{k})$, respectivement dans les théorèmes 1-5 [6]. Dès lors, on voit que le principe d'uniformisation est plus fondamental que celui de séparation dans la théorie des ensembles nommables $(E, \mathfrak{k})$. De plus, le théorème 4′ est équivalent à un théorème de M. A. Mostowski [7] et d'autre part, les propositions de M. J. W. Addison, énoncées sans aucune démonstration, équivalentes aux théorèmes 4′ et 5′, sont vraies [5].

3. Pour démontrer les théorèmes 4 et 5 (4′ et 5′) en se servant du théorème 1 (1′), nous suivons la même marche que dans la démonstration des théorèmes 4 et 5 pour le cas où $n=2$, en nous servant du principe d'uniformisation. Puis, le théorème 2 (ou bien 2′) se démontre comme le théorème 2 pour le cas où $n=2$. Le théorème 3 (ou bien 3′) est une conséquence simple du théorème 1 (ou bien 1′).

Enfin, les théorèmes 1 et 1′ sont démontrés suivant une même idée, mais celle du théorème 1 est un peu compliquée, en raison de la structure du continu projectif.

4. Considérons d'abord la démonstration du théorème 1′. Posons le

Lemme 1. — *Soient* E *un ensemble nommable* $(E^n, \mathfrak{k})$, *où* $n \leq 2$, *de* $U_J(x_1, x_2, \ldots, x_p, y, z)$ *et* $F(x_1, x_2, \ldots, x_p, y)$ *une fonction nommable* $(E^{n-1}_{n-1}, \mathfrak{k})$ *définie sur* $U_J(x_1, x_2, \ldots, x_p, y)$ *et dont les valeurs sont positives. Dès lors, l'ensemble* G *de tous les points* $\langle x_1, x_2, \ldots, x_p, y \rangle$, *tels que* $0 \leq z \leq F(x_1, \ldots, x_2, x_p, y)$ *entraîne que* $\langle x_1, \ldots, x_2, x_p, y, z \rangle \in E$, *est nommable* $(E^n, \mathfrak{k})$.

C'est une modification d'un lemme de M. A. Mostowski [8].

Démontrons le théorème 1'. Pour la simplicité, considérons le cas où E est un ensemble non vide et nommable (E_n, ƙ), où $n \geqq 2$, de $U_J(x, y)$. L'image $\hat{E}$ de E par la transformation $\sigma_1 : x' = x$ et $y' = \theta(y)$ est aussi nommable (E_n, ƙ) et l'on a $\sigma_1^{-1}(\hat{E}) = E$. D'après le lemme 1, l'ensemble G de tous les points $\langle x, y \rangle$ de $U_J(x) \oplus U_N(y)$ tels que $0 < z \leqq y$ entraîne $\langle x, z \rangle \in \bigcap C\hat{E}$ est nommable (E^n, ƙ). Or, en prenant l'image $\hat{G}$ de G par la transformation $\sigma_2 : x' = x$ et $y' = y + 1$, posons $\hat{U} = \hat{G} \cap \hat{E}$. Dès lors, $\hat{U}$ est uniformisateur de E. Or, si l'on pose $U = \sigma_1^{-1}(U)$, U joue le rôle demandé.

C. Q. F. D.

5. Pour démontrer le théorème 1, envisageons la structure du continu projectif ƙ dans l'analyse relative $\mathfrak{A}$(ƙ, ƙ). D'après un théorème sur la structure de ƙ, il existe une fonction $F(t)$ nommable (P^2, ƙ, ƙ) et définie sur un ensemble D nommable (P_1, ƙ, ƙ) de ƙ de manière que l'image géométrique de $F(t)$ est nommable (P_1, ƙ, ƙ) et $F(D) =$ ƙ avec — (I) et (II), — (V) du théorème 4 de ma Note (²), Dès lors, en désignant par t_α un point t de D tel que $\tau(\Gamma_ƙ^{(t)}) = \alpha$, posons $u_\alpha = F(t_\alpha)$. Or,

Lemme 2. — *Il existe une suite* $\{F_k(t)\}$ $(k = 1, 2, \ldots)$ *nommable* (P^2, ƙ, ƙ) *de fonctions définie sur* D *et telle que :* (I) *si l'on pose* $F_k(t_\alpha) = u_{\beta_k} (k = 1, 2, \ldots)$, *on a* $\beta_k < \alpha$, (II), *si* $\beta < \alpha$, *il existe un nombre naturel k tel que* $F_k(t_\alpha) = u_\beta$.

Démonstration. — D'après l'hypothèse, l'ensemble E de tous les points $\langle t_\alpha^{(k)}, k \rangle$ $(k = 1, 2, \ldots; t_\alpha \in D)$ est aussi nommable (P_1, ƙ, ƙ) (⁰); donc, l'ensemble G de tous les points $\langle t_\alpha, k, u \rangle$, tels que $\tau(\Gamma_ƙ^{(t_\alpha^{(k)})}) = \tau(\Gamma_ƙ^{(u)})$ et $u \to D$, est nommable (P^2, ƙ, ƙ). Dès lors, posons $F_k(t_\alpha) = F(u)$ pour chaque point $\langle t_\alpha, k, u \rangle$ de G. La suite $\{F_k(t)\}$ $(k = 1, 2, \ldots)$ de fonctions remplit notre demande.

C. Q. F. D.

Lemme 3. — *Soient* E *un ensemble nommable* (P^n, ƙ, ƙ), *où* $n \geqq 2$, *de* $U_ƙ(s_1, s_2, \ldots, s_p, t)$, *et* $F(t)$ *une fonction nommable* (P_1^1, ƙ) *définie sur* $U_ƙ(t)$ *et telle qu'on ait* F(ƙ) $\subseteqq D$. *Dès lors, l'ensemble* G *de tous les points* $\langle s_1, s_2, \ldots, s_p, t \rangle$, *tels que* $0 \leqq \beta < \alpha$ *et* $F(t) = t_\alpha$ *entraînent* $\langle s_1, s_2, \ldots, s_p, t_\beta \rangle \in E$, *est nommable* ($P^n$, ƙ, ƙ).

Démonstration du théorème 1. — Pour la simplicité, considérons le cas où E est un ensemble non vide et nommable (P^n, ƙ, ƙ), où $n \leqq 2$, de $U_ƙ(s, t)$. Désignons par U l'ensemble des points $\langle s, t_\alpha \rangle$ de E tels que $\langle s, t_\beta \rangle \in E$ entraîne $\alpha \leqq \beta$. Dès lors, on peut démontrer, en servant du lemme 3, qu'il joue le rôle demandé.

C. Q. G. D.

(*) Séance du 5 mai 1958.

(¹) M. Kondô, *Jap. J. Math.*, 15, 1938.

(²) M. Kondô, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1841, 1945, p. 2084, 2209 et 2275.

(³) K. Gödel, *The consistency of the continuum hypothesis*, 1940, Princeton.

(⁴) P. Novikoff, *Trudy Mat. Inst. Stek.*, 38, 1951.

([5]) J. W. ADDISON, *Bull. Amer. Math. Soc.*, 63, 1957.

([6]) La définition des ensembles élémentaires (k) est modifiée comme suit. Les ensembles obtenus en effectuant l'addition et la multiplication itérativement sur $\mathcal{L}$F, où F est un polynome (k, k).

([7]) A. MOSTOWSKI, *Fund. Math.*, 46, 1955.

([8]) A. MOSTOWSKI, *Ann. Soc. Pol. Math.*, 21, 1948.

([9]) C. KURATOWSKI et J. VON NEUMANN, *Ann. Math.*, 38, 1937.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Équations intégrales subordonnées à une condition de prolongement analytique*. Note de M. **MARCEL COZ**, transmise par M. Georges Bouligand.

Utilisant deux Notes récentes (N_1) et (N_2) ([1]), j'en complète ainsi l'objet à partir du rapprochement suggéré par M. Bouligand (N_3) ([2]) et justifie ici le bien-fondé de ce rapprochement.

Les familles d'équations intégrales de première espèce, qui vont nous occuper, sont issues, les unes de la théorie du potentiel, forme classique ou forme élargie, les autres de problèmes au sujet de modèles pour métriques variationnelles.

C'est dans cette voie que par un exemple emprunté à la seconde catégorie sera justifié le rapprochement annoncé. [Propriété II de (N_3).]

1. A titre préliminaire, on étudie les conséquences découlant pour les équations intégrales :

$$J_n = \operatorname{int}(0,\ 2\pi)\left|[(x\cos t)^n + (y\sin t)^n]^{\frac{1}{n}}\right| df(t),$$

$$J_n^* = \operatorname{int}(0,\ 2\pi)\left|[(\cos u\cos t)^n + (\sin u\sin t)^n]^{\frac{1}{n}}\right| df(t).$$

de l'analyticité du noyau. Celle en (x, y) d'un élément d'intégrale se transmet à sa valeur J_n; pour t constant le crochet de J_n^* où l'on a fait $v = \cos 2u$ s'écrit : $[A^n(1+v)^{n/2} + B^n(1-v)^{n/2}]$. Après élévation à la puissance $1/n$, pour $n > 1$ ce crochet est une fonction de v régulièrement analytique sur l'ensemble ouvert $(-1, +1)$; d'où le rôle de J_1 qui n'appelle aucune condition nécessaire quant à l'analyticité.

2. J'en viens aux Notes (N_1) et (N_2). De (N_1) résulte la possibilité d'obtenir toutes les courbes $g(x, y) = 1$ centrées et convexes, *analytiques ou non analytiques*, avec au besoin deux axes de symétrie rectangulaires, comme solutions de J_1 :

$$(1) \qquad J_1 : \ g(x, y) = \operatorname{int}(0,\ 2\pi)\,|x\cos t + y\sin t|\,df(t),$$

où $f(t)$ est une *fonction croissante* de t. De plus (N_2) en son paragraphe 2 (conditions *d'encadrement*) avait montré l'inaptitude des équations (type J_n pour $n > 1$) à livrer une indicatrice pour une métrique variationnelle assignée.

A ces conditions, s'en ajoute d'abord une d'analyticité, voire de prolongement analytique (Pr. An.), car en vue d'une condition nécessaire et suffisante (C.N.S.) pour qu'une indicatrice donnée se laisse déduire d'un type de noyau, intervient en bloc une famille continue à un paramètre λ d'équations intégrales (J, λ). L'analyticité pour toutes valeurs de λ dans un intervalle fermé suppose le (Pr. An.) réalisé au moins dans un sens.

On obtient une (C. N. S.) en imposant aux variétés fonctionnelles linéaires (e, λ) introduites par les (J, λ) de se présenter en succession telle que l'inégalité $\lambda_1 < \lambda_2$ et l'inclusion $(e, \lambda_1) \subset (e, \lambda_2)$ de même sens aient toujours lieu simultanément.

3. Dans l'exemple annoncé, l'exposant n prend le rôle du paramètre λ et J_1 est exclue de la famille ici notée $(\mathcal{J}, n)$ en posant

$$(2) \qquad \mathcal{J} = \operatorname{int}(0, 2\pi) \, | x \cos t + y \sin t | \, df(t).$$

Pour une même répartition (R. M), soit $f(t)$ *croissante*, les $\mathcal{J}_n$ sont fonctions croissantes et continues de n. En outre, si l'on pose

$$I_n = \left[\{ \operatorname{int}(0, 2\pi) \, | x \cos t | \, df \}^n + \{ \operatorname{int}(0, 2\pi) \, | y \sin t | \, df \}^n \right]^{\frac{1}{n}}$$

à chaque suite croissante 1, $n_1, \ldots, n_p, n$ de valeurs réelles de n, corrrespond pour $\mathcal{J}_n$ une suite ordonnée concordante $\mathcal{J}(1)$, $\mathcal{J}(n_1), \ldots, \mathcal{J}(n_p)$, $\mathcal{J}(n)$ avec $\mathcal{J}(1) = I(1)$ et $\mathcal{J}(n_p) \geqq I(n_p)$.

Utilisant maintenant la classe des fonctions $f(t)$ telles que les intégrales $(0, 2\pi)$ de $|\cos t| \, df(t)$ et $|\sin t| \, df(t)$ aient des valeurs assignées, chaque n donne un encadrement élargi avec n. Ce qui, pour n croissant indéfiniment, introduit l'expression $\mathcal{J}'$ de $\mathcal{J}_n$. La courbe $X^n + Y^n = 1$ tend alors vers la frontière d'un carré et $\mathcal{J}'$ vaudra quatre fois

$$\operatorname{int}\left(0, \frac{\pi}{2} - u\right) | \cos t | \, df + \operatorname{int}\left(\frac{\pi}{2} - u, \frac{\pi}{2}\right) | \sin t | \, df.$$

La convexité de la famille se transmet par compacité aux $\mathcal{J}'$, courbes centrées convexes avec axes de symétrie : Ox, Oy. Soit $1/r = \varphi(u)$, l'équation polaire de l'une d'elles valable pour $0 < u < \pi/2$, on aura la (R. M.) par l'équation

$$4 f'(u) (\cos u - \sin u) = \varphi'.$$

D'où, succession continue ordonnée des variétés (e, n), imposant bien une condition (Pr. An.). Pour la (C. N. S.), il faut alors décider par un recours à $\mathcal{J}$: [éq. (2)] de l'existence d'une inclusion $(e, n) \subset (e, N)$ pour $n < N$.

A titre préliminaire, prenons pour Γ toute courbe centrée convexe écrite en coordonnées polaires $1/r = \varphi(u)$. La solution $g(v) = f'$ de $\mathcal{J}^\star$ est *unique* et *essentiellement positive* (N_1).

Les courbes $1/r_n$ et $1/r_N$ telles que $1/r_n = |\cos u|^n + |\sin u|^n$ et $1/r_N$ (même expression avec N) appartiennent à la famille des Γ. Il en sera de même de

toutes les courbes $1/R = k/r_n - 1/r_N$ si l'on prend k supérieur ou égal à un certain nombre $B > 1$. Il en résulte que la solution $G(v)$ correspondant à $\Phi(u) = 1/R$ est positive : lemme (L), essentiel pour la suite.

Peut-on maintenant, quel que soit n, déduire toutes les $\mathcal{J}_n$ d'un même noyau, et ainsi retrouver une solidarité comparable à celle du processus de Dirichlet dans le cas laplacien ? Vu l'identité :

$$|\cos u|^n + |\sin u|^n \equiv \text{int}(0, 2\pi) |\cos(u - v)| g_n(v)\, dv,$$

la réponse est affirmative et la valeur de $\mathcal{J}_n(\cos u, \sin u)$ s'écrit :

$$[\text{int}(0, 2\pi)]^2 |\cos u \cos t \cos v - \sin u \sin t \sin v| g_n(v) f(t)\, dv\, dt.$$

En vertu de (L) le rapport kg_n/g_N où g_n et g_N correspondent par $\mathcal{J}^*$ respectivement à $1/r_n$ et $1/r_N$ est supérieur à 1. Notant que l'on a $1/r$ et non r, on est dans le cas d'une transformation *contractante* (T. C.), au même titre qu'une transformation linéaire de déterminant < 1 en valeur absolue. On peut rallier à ce qui précède le cas $n = 1$, étant entendu toutefois qu'il conduit à une équation linéaire en $|x|$ et $|y|$, distincte de celle de (N_1).

(1) (N_1) G. Bouligand, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 345; (N_2) M. Coz, *Comptes rendus*, 246, 1958, p, 877.

(2) (N_3) G. Bouligand, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2701.

(*Institut Henri Poincaré*, 11, *rue Pierre-Curie*, *Paris*, 5e.)

STATISTIQUE MATHÉMATIQUE. — *Distributions à plusieurs variables dont les marges sont données*. Note (*) de M. **Émile J. Gumbel**, transmise par M. Maurice Fréchet.

Soient $F(x)$ et $G(y)$ deux fonctions de probabilité et $f(x)$ et $g(y)$ les fonctions de densité correspondantes. Alors M. Fréchet [1] a montré qu'il existe des fonctions de probabilité $H(x, y)$ à deux variables telles que $F(x)$ et $G(y)$ soient les probabilités marginales. Comme souvent, la preuve d'existence ne conduit pas à la connaissance de solutions analytiques.

On obtient une solution en considérant

$$(1) \qquad F(x) = U; \quad G(y) = V; \quad 0 \leq U, V \leq 1,$$

comme variables aléatoires. M. Morgenstern [2] a montré qu'alors

$$(2) \qquad K(U, V) = UV[1 + \alpha(1 - U)(1 - V)] \qquad -1 < \alpha < 1$$

est une fonction de probabilité et que

$$(3) \qquad k(U, V) = \frac{d^2K(U, V)}{dU\, dV} = 1 + \alpha(2U - 1)(2V - 1)$$

est une fonction de densité à deux variables telles que U et V soient les fonctions de probabilités marginales. La valeur $\alpha = 0$ correspond au cas bien connu de l'indépendance.

Pour obtenir une fonction de probabilité $H(x, y)$ à deux variables telle que $F(x)$ et $G(y)$ soient les probabilités marginales, on n'a qu'à introduire les valeurs de x et y données par (1) dans les formules (2) et (3). Il en résulte que la fonction de probabilité

$$(4) \qquad H(x, y) = F(x)\,G(y)\,[1 + \alpha(1 - F(x)((1 - G(y))]$$

possède cette propriété. La densité correspondante est

$$(5) \qquad h(x, y) = f(x)\,g(y)\,[1 + \alpha(2F(x) - 1)\,(2G(y) - 1)].$$

Les densités conditionnelles $h(y|x)$ et $h(x|y)$ obtenues en divisant $h(x, y)$ par $f(x)$ et $g(y)$ respectivement, mènent aux courbes de régression

$$(6) \qquad \bar{y}(x) = \bar{y} + \alpha(2F(x) - 1)\,(\bar{Y} - \bar{y}); \qquad \bar{x}(y) = \bar{x} + \alpha(2G(y) - 1)\,(\bar{X} - \bar{x})$$

où $\bar{Y}$ et $\bar{X}$ sont définies par

$$(6') \qquad \bar{Y} = 2\int_{-\infty}^{+\infty} yG(y)g(y)\,dy, \qquad \bar{X} = 2\int_{-\infty}^{+\infty} xF(x)f(x)\,dx.$$

Alors l'espérance mathématique du produit xy définie par

$$\bar{x}\bar{y} = \int_{-\infty}^{+\infty} x\int_{-\infty}^{+\infty} yh(x, y)\,dy\,dx = \int_{-\infty}^{+\infty} xf(x)\bar{y}(x)dx$$

devient d'après (6)

$$\overline{xy} = \bar{x}\bar{y} + \alpha\bar{x}\bar{y} - \alpha\bar{X}\bar{y} - \alpha\bar{Y}\bar{x} + \alpha\bar{X}\bar{Y}.$$

Le coefficient de corrélations est donc lié au paramètre α par

$$(7) \qquad \rho = \frac{\alpha(\bar{X} - \bar{x})(\bar{Y} - \bar{y})}{\sigma_x\,\sigma_y}$$

où σ_x et σ_y sont les écart-types des deux variables. La corrélation est nulle dans le cas de l'indépendance : $\alpha = 0$. La valeur numérique r obtenue d'après les observations servira à l'estimation de ρ. D'autre part, le domaine de variation de ρ, inférieur au domaine usuel $(-1, 1)$, dépend de la nature des distributions marginales. Le coefficient ρ ne possède donc pas les propriétés du cas de la distribution normale à deux variables de Bravais.

Si les deux variables ont la même fonction de probabilité $G(y) = F(y)$ la probabilité $H(x, y)$ est homogène par rapport à x et y. Dans ce cas, on obtient

$$(8) \qquad \bar{x} = \bar{y}, \qquad \bar{X} = \bar{Y}, \qquad \sigma_x = \sigma_y, \qquad \rho = \frac{(\bar{X} - \bar{x})^2}{\sigma_x^2}$$

L'exemple analytique qui suit montre que la solution (4) n'est pas unique, propriété essentielle établie par M. Fréchet. Pour la distribution normale, on obtient d'après (5)

$$(9)\qquad h(x, y) = \frac{\exp\left[-\frac{x^2}{2} - \frac{y^2}{2}\right]}{2\pi}[1 + \alpha(2F(x) - 1)(2F(y) - 1)],$$

expression différente de la distribution usuelle normale à deux variables. L'équation (6') mène à $\overline{X} = \overline{Y} = 1/\sqrt{\pi}$ dont résultent les courbes de régression non linéaires

$$(10)\qquad \overline{y}(x) = \frac{\alpha[2F(x) - 1]}{\sqrt{\pi}}; \qquad \overline{x}(y) = \frac{\alpha[2F(y) - 1]}{\sqrt{\pi}}.$$

Enfin le coefficient de corrélation devient d'après (8)

$$(11)\qquad \rho = \frac{\alpha}{\pi}; \qquad |\rho| < \frac{1}{\pi}$$

valeur différente de celle de la distribution normale usuelle.

Il est facile de généraliser les systèmes (4) et (5) à n variables. Soient $F_\nu(x_\nu)$; $(\nu = 1, 2, \ldots, n)$ les n fonctions de probabilités des n variables aléatoires x_ν, alors la fonction de probabilité

$$(12)\qquad H(x_1, x_2, \ldots, x_n) = \prod_1^n F_\nu(x_\nu)\left[1 + \alpha \prod_1^n (1 - F_\nu(x_\nu)\right]$$

à n variables aléatoires est telle que les $F_\nu(x_\nu)$ soient les probabilités marginales. Si l'on introduit les densités de probabilité $f_\nu(x_\nu) = F'_\nu(x_\nu)$, la fonction de densité à n variables aléatoires correspondante devient

$$(13)\qquad h(x_1, x_2, \ldots, x_n) = \prod_1^n f_\nu(x_\nu)\left[1 + \alpha \prod_1^n (2F_\nu(x_\nu) - 1)\right]$$

De nouveau, le cas $\alpha = 0$ correspond à l'indépendance et les solutions ne sont pas uniques.

(*) Séance du 9 avril 1958.

(1) M. Fréchet, *Ann. Univ. de Lyon*, IIIe série, fasc. 14 A, 1951, p. 53-77 et *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2426.

(2) D. Morgenstern, *Mitt. Math., Stat.*. 8, no 3, 1956, p. 234-235, Würzburg.

Remarques de M. **Maurice Fréchet** *au sujet de la Note précédente.*

L'intéressant exemple de M. Morgenstern étudié et généralisé par M. Gumbel dans la Note ci-dessous, détermine une famille particulière à un paramètre de fonctions de répartition $H(x, y)$ ayant les marges $F(x)$, $G(y)$.

Cinq ans avant cet exemple, nous avions donné (dans notre Mémoire de Lyon cité plus haut), un autre exemple, à savoir

$$H(x, y) = \lambda H^0(x, y) + (1-\lambda) H^1(x, y), \quad 0 \leqq \lambda \leqq 1, \tag{14}$$

où

$$H^0(x, y) = \text{Max}\begin{cases} F(x) + G(y) - 1 \\ 0 \end{cases}; \quad H^1(x, y) = \text{Min}\begin{cases} F(x) \\ G(y) \end{cases}.$$

Cette famille ne comprend pas l'intéressante solution particulière

$$H(x, y) = F(x)\,G(y) \quad (^3)$$

qui correspond au cas de l'indépendance. De plus, les solutions de la Note précédente comprennent le cas de n dimensions tandis que nous n'avons considéré que le cas de deux dimensions. Mais notre solution [1] a l'avantage de comprendre les bornes H^0 et H^1 de *toutes* les solutions possibles. Il en résulte que, contrairement à l'exemple de Gumbel et Morgenstern, le coefficient de corrélation (linéaire) a, pour cette famille, les mêmes bornes que pour l'ensemble des solutions possibles [comme l'ont prouvé Bass [2] et dall' Aglio [3]].

D'ailleurs, notre exemple (14) et celui de la Note précédente ne sont que des familles particulières de l'ensemble des solutions du problème. Dans notre Note des Comptes Rendus citée plus haut, nous avons établi que cet ensemble est celui de *toutes* les fonctions de répartition comprises entre H^0 et H^1.

Nous avons développé plusieurs applications de ces résultats dans trois Mémoires, dont l'impression est en cours dans les *Publications de l'Institut de Statistique de l'Université de Paris*, dans la *Revue de l'Institut International de Statistique* et dans les *Annales de l'Université de Lyon*.

[1] On peut d'ailleurs y parer en prenant plus généralement

$$H(x, y) = (1-\mu-\rho)\,F(x)\,G(y) + \mu H^0(x, y) + \rho H'(x, y),$$
$$\mu \geqq 0, \qquad \rho \geqq 0, \qquad \mu + \rho \leqq 1.$$

[2] *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2036.

[3] *Ann. Scuole Norm-Sup. di Pisa, Sc. Fis. e Mat.* série III, vol. X, 1956.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur le mouvement des fluides incompressibles dans les milieux poreux*. Note de M. **Stanislas I. Gheorghitza**, présentée par M. Henri Villat.

On obtient l'équation du mouvement stationnaire des fluides incompressibles dans les milieux poreux isotropes, quand on tient compte de la non-linéarité du mouvement, ainsi que de l'existence d'un gradient initial. Application.

L'étude des mouvements dans les milieux poreux a montré que la loi linéaire (loi de Darcy), qui dans le cas des milieux isotropes s'écrit

$$(1) \qquad \vec{v}(M) = -k(M)\,\mathrm{grad}\left(\frac{p(M)}{\rho g} + z_M\right) = -k\,\mathrm{grad}\,H,$$

(où $\vec{v}$ est la vitesse de filtration, M un point quelconque du domaine poreux occupé par le fluide, k le coefficient de filtration, l'axe Oz étant pris sur la verticale ascendante), cesse d'être valable en général, au moins vers les extrémités de l'intervalle de variation de la vitesse. Pour les grandes vitesses les termes non linéaires deviennent importants, tandis que pour les petites vitesses le fluide se meut plus longtemps que ne l'exigerait la loi (1), de sorte qu'on peut mettre en évidence un $|\mathrm{grad}\,H|$ limite, au-dessous duquel le mouvement cesse d'exister.

Avec $V = |\vec{v}|$ et notant par K le module du gradient limite, nous pouvons écrire la relation entre $\vec{v}$ et grad H, pour le mouvement stationnaire, quand on tient compte de ces circonstances, sous la forme

$$(2) \qquad \vec{v} = 0 \qquad \text{pour} \quad |\mathrm{grad}\,H| \leq K,$$

$$(3) \qquad \vec{v} f(V) = -\left(1 - \frac{K}{|\mathrm{grad}\,H|}\right)\mathrm{grad}\,H \qquad \text{pour} \quad |\mathrm{grad}\,H| > K,$$

où $f(V)$ est une fonction donnée, introduite en tenant compte de la non-linéarité du mouvement. Si $f(V) \equiv k^{-1}$ et $K = 0$, nous retrouvons l'équation (1). Il existera donc un domaine D^* du milieu poreux occupé par du fluide en repos (ce domaine pourrait être formé, en général, par la réunion de plusieurs domaines disjoints). Nous raccorderons les valeurs de H du domaine D occupé par le fluide en mouvement avec celles du domaine D^*, en exigeant que la pression soit continue à la traversée de la frontière S qui sépare D de D^*. Ceci conduit à la condition

$$(4) \qquad H_D = H_{D^*} \quad \text{sur S}.$$

L'autre condition est que sur cette surface $|\mathrm{grad}\,H_D|$ ait précisément la valeur limite, c'est-à-dire

$$(5) \qquad |\mathrm{grad}\,H_D| = K \quad \text{sur S}.$$

Outre (4) et (5) on devra écrire les conditions aux limites classiques sur la frontière du domaine occupé par le fluide ($D \cup D^*$), frontière qui peut être formée de surfaces d'alimentation, de surfaces imperméables, de surfaces libres et de surfaces de suintement ; dans le cadre des hypothèses de l'hydrogazodynamique souterraine, on aura les conditions bien connues ([1]).

Utilisant (3) et l'équation de continuité

$$(6) \qquad \mathrm{div}\,\vec{v} = 0,$$

nous pouvons trouver l'équation satisfaite par H en D, mais nous ne savons pas quelle est l'équation que vérifie H en D*. L'hypothèse la plus indiquée serait l'une des suivantes : *a*. H est une fonction harmonique dans D*; *b*. H y satisfait à la même équation que dans D. La première est liée à de grandes difficultés, c'est pourquoi nous nous sommes arrêté sur la seconde. Alors la relation (4) serait automatiquement satisfaite.

Supposons que nous ayons trouvé V à partir de l'équation (3),

$$V = F(|\operatorname{grad} H|), \tag{7}$$

donc, nous pouvons retranscrire cette équation sous la forme

$$\vec{v} = -\left(1 - \frac{K}{|\operatorname{grad} H|}\right)\Phi(|\operatorname{grad} H|)\operatorname{grad} H, \tag{8}$$

avec

$$\Phi(|\operatorname{grad} H|) = \{f[F(|\operatorname{grad} H|)]\}^{-1}.$$

De (6) et (8) nous obtenons l'équation aux dérivées partielles pour la fonction inconnue H,

$$\operatorname{div}\left[\left(1 - \frac{K}{|\operatorname{grad} H|}\right)\Phi(|\operatorname{grad} H|)\operatorname{grad} H\right] = 0, \tag{9}$$

qu'on intégrera avec les conditions aux limites classiques.

Nous expliciterons cette équation dans le cas important où $f(V) = K_0 + K_1 V$, K_0 et K_1 étant des constantes positives. Alors (7) et (8) s'écrivent

$$V = \left[-K_0 + \sqrt{K_0^2 + 4K_1(|\operatorname{grad} H| - K)}\right](2K)^{-1}, \tag{10}$$

$$\vec{v} = -\frac{-K_0 + \sqrt{K_0^2 + 4K_1(|\operatorname{grad} H| - K)}}{2K_1|\operatorname{grad} H|}\operatorname{grad} H, \tag{11}$$

et l'équation (9) sera

$$\Delta H = \frac{K}{|\operatorname{grad} H|}\left(\Delta H - \frac{\operatorname{grad}|\operatorname{grad} H|^2 \operatorname{grad} H}{2|\operatorname{grad} H|^2}\right) + K_1\frac{(1 - K|\operatorname{grad} H|^{-1})\operatorname{grad}|\operatorname{grad} H|^2\operatorname{grad} H}{|\operatorname{grad} H|\sqrt{K_0^2 + 4K_1(|\operatorname{grad} H| - K)}\left[K_0 + \sqrt{K_0^2 + 4K_1(|\operatorname{grad} H| - K)}\right]}. \tag{12}$$

Dans le cas du mouvement unidimensionnel, du mouvement plan avec symétrie centrale et du mouvement tridimensionnel avec symétrie sphérique, l'équation (12) admet des solutions particulières connues.

En étudiant séparément l'influence de la non-linéarité et du $|\operatorname{grad} H|$ initial, nous avons appliqué une méthode d'approximation classique pour la résolution de l'équation qui décrit le mouvement et nous avons étudié quelques solutions particulières exactes.

Les développements de cette Note seront publiés ailleurs.

(1) *Voir*, par exemple, P. I. Poloubarinova-Kotchina, *Théorie du mouvement des eaux souterraines*, Moscou 1952 (en langue russe), p. 46.

MÉCANIQUES DES FLUIDES. — *Équations statistiques des gaz turbulents : énergie totale, énergie interne.* Note (*) de M. **Alexandre Favre**, présentée par M. Maurice Roy.

Les vitesses, masse spécifique, pression, énergie interne, forces de volume, viscosité, conductibilité, peuvent être macroscopiquement variables et turbulentes. L'énergie interne macroscopique est la moyenne de l'énergie interne par unité de volume. Les équations statistiques de l'énergie totale et de l'énergie interne ont des formes simples, physiquement interprétables.

Équation de l'énergie totale. — Les équations de la masse et du mouvement ayant été précédemment exposées ([1]), soit e_T l'énergie totale par unité de masse

(17) $$e_T = e + \frac{c^2}{2} \quad \text{avec} \quad c^2 = \underline{v}^2, \quad C^2 = \underline{V}^2, \quad c'^2 = \underline{v}'^2.$$

D'après (1), (2), (3)

(18) $$\frac{1}{2}\rho c^2 = \frac{1}{2}\rho C^2 + \frac{1}{2}\rho c'^2 + \rho V_\beta v'_\beta,$$

(19) $$\frac{1}{2}\overline{\rho c^2} = \frac{1}{2}\bar{\rho} C^2 + \frac{1}{2}\overline{\rho c'^2}.$$

Décomposons l'énergie totale e_T en E_T énergie totale et e'_T fluctuation d'énergie totale

(20) $$e_T = E_T + e'_T \quad \text{telles que} \quad E_T = E + \frac{C^2}{2}$$

donc

(21) $$\overline{\rho e_T} = \bar{\rho} E_T + \frac{1}{2}\overline{\rho c'^2}, \qquad \overline{\rho e'_T} = \frac{1}{2}\overline{\rho c'^2}.$$

Exprimons le bilan de l'énergie totale en posant $\rho\xi = \rho e_T$ dans (5), avec (8) on a

(22) $$\bar{\rho}\frac{DE_T}{Dt} + \frac{D}{Dt}\overline{\rho e'_T} + \overline{\rho e'_T}\frac{\partial V_\beta}{\partial x_\beta} + \frac{\partial}{\partial x_\beta}\overline{\rho e_T v'_\beta} = \overline{\varpi(\rho e_T)}.$$

Le second membre est la vitesse moyenne de variation de l'énergie totale due aux créations ou destructions locales c'est-à-dire au taux de travail moyen des forces de volume X_α et de surface $p_{\alpha\beta}$, et aux débits moyens de chaleur par conduction $\overline{\varpi(q)}$, et par rayonnement $\overline{\mathcal{R}(q)}$,

$$\overline{\varpi(\rho e_T)} = \overline{\rho X_\alpha v_\alpha} + \frac{\partial}{\partial x_\beta}\overline{v_\alpha p_{\alpha\beta}} + \frac{\partial}{\partial x_\beta}\overline{k\frac{\partial \theta}{\partial x_\beta}}\ \overline{\mathcal{R}(q)} \qquad (\theta, \text{ température}).$$

En explicitant les tensions de surface (13) nous obtenons une forme de l'équation statistique de l'énergie totale :

(23) $$\begin{aligned}&\bar{\rho}\frac{DE_T}{Dt} + \frac{D}{Dt}\overline{\rho e'_T} + \overline{\rho e'_T}\frac{\partial V_\beta}{\partial x_\beta} + \frac{\partial}{\partial x_\beta}\overline{\rho e_T v'_\beta} \\ &= \overline{\rho X_\alpha v_\alpha} - \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\overline{v_\alpha\left[p + \frac{2}{3}\mu\frac{\partial v_\beta}{\partial x_\beta}\right]} + \frac{\partial}{\partial x_\beta}\overline{\mu v_\alpha n_{\alpha\beta}} + \frac{\partial}{\partial x_\beta}\overline{\left(k\frac{\partial\theta}{\partial x_\beta}\right)} + \overline{\mathcal{R}(q)}\end{aligned}$$

qui représente les vitesses moyennes de variation de l'énergie totale dues : à celle de l'énergie totale dans le mouvement M compte tenu des variations de volume M, à celle de l'énergie cinétique $(1/2)\overline{\rho c'^2}$ (21) dans le mouvement M, et dans les changements de volume M, à la diffusion de l'énergie totale par la turbulence, aux taux de travail des forces de volume, de pression et de viscosité (deux termes), aux taux d'échanges calorifiques par conduction et rayonnement. Elle s'écrit

$$(24)\quad \frac{1}{2}\bar{\rho}\frac{\mathrm{D}C^2}{\mathrm{D}t} + \frac{\mathrm{D}}{\mathrm{D}t}\frac{1}{2}\overline{\rho c'^2} + \frac{1}{2}\overline{\rho c'^2}\frac{\partial V_\beta}{\partial x_\beta} + \frac{\partial}{\partial x_\beta}\frac{1}{2}\overline{\rho c'^2 v'_\beta} + \frac{\partial}{\partial x_\beta}V_\alpha\overline{\rho v'_\alpha v'_\beta} + \bar{\rho}\frac{\mathrm{D}E}{\mathrm{D}t} + \frac{\partial}{\partial x_\beta}\overline{\rho e' v'_\beta}$$
$$= \overline{\rho X_\alpha}V_\alpha + \overline{\rho X_\alpha v'_\alpha} + \frac{\partial}{\partial x_\beta}V_\alpha\overline{p_{\alpha\beta}} + \frac{\partial}{\partial x_\beta}\overline{v'_\alpha p_{\alpha\beta}} + \frac{\partial}{\partial x_\beta}\left(\overline{k\frac{\partial\theta}{\partial x_\beta}}\right) + \overline{\mathcal{R}(q)}.$$

Les 4[e], 5[e] et 7[e] termes sont les diffusions de l'énergie cinétique $(1/2)\rho c'^2$ et l'énergie cinétique $[(1/2)\rho C^2] + \rho V_\beta v'_\beta$ issues de (18) et de l'énergie interne, par la turbulence.

Par la suite nous poserons

$$(25)\qquad \mathcal{R}(q) = 0.$$

Équation de l'énergie interne. — Soient les quantités de chaleur reçue dq, entropie s, enthalpie i, par unité de masse, chaleurs spécifiques c_v et c_p, notions valables hors des ondes de chocs et même en leur voisinage en raison de la viscosité et de la conduction ([2]). L'on a

$$(26)\qquad dq = de + p\,d\left(\frac{1}{\rho}\right),$$

$$(27)\qquad \theta\,ds = de + p\,d\left(\frac{1}{\rho}\right),$$

$$(28)\qquad i = e + \frac{p}{\rho},$$

$$(29)\qquad di = \theta\,ds + \frac{dp}{\rho}.$$

Pour un gaz parfait

$$(30)\qquad c_v\,d\theta = de, \qquad c_p\,d\theta = di,$$

$$(31)\qquad p = R\theta\rho, \qquad c_p - c_v = R,$$

l'équation classique de l'énergie interne ([2]) s'écrit

$$(32)\qquad \rho\frac{de}{dt} = p_{\alpha\beta}\frac{\partial v_\alpha}{\partial x_\beta} + \frac{\partial}{\partial x_\beta}\left(k\frac{\partial\theta}{\partial x_\beta}\right)$$

et, par (26), le taux de la chaleur absorbée par le gaz par unité de volume ([2]) s'écrit

$$(33)\qquad \rho\frac{dq}{dt} = p_{\alpha\beta}\frac{\partial v_\alpha}{\partial x_\beta} + \frac{\partial}{\partial x_\beta}\left(k\frac{\partial\theta}{\partial x_\beta}\right) + \rho p\frac{d}{dt}\left(\frac{1}{\rho}\right).$$

En plus de l'effet de conduction, le fluide reçoit la chaleur produite par la

dissipation (12) (²)

$$(34)\qquad \varphi = p_{\alpha\beta}\frac{\partial v_\alpha}{\partial x_\beta} + p\frac{\partial v_\beta}{\partial x_\beta} = \frac{\mu}{2}n_{\alpha\beta}n_{\alpha\beta} - \frac{2}{3}\mu\frac{\partial x_\beta}{\partial v_\beta}\frac{\partial x_\beta}{\partial v_\beta}.$$

Donc, (32) s'écrit (²)

$$(35)\qquad \rho\frac{de}{dt} = \varphi - p\frac{\partial v_\beta}{\partial x_\beta} + \frac{\partial}{\partial x_\beta}\left(k\frac{\partial\theta}{\partial x_\beta}\right).$$

Remarquons que, par (8),

$$\rho\frac{de}{dt} = \frac{d}{dt}\rho e + \rho e\frac{\partial v_\beta}{\partial x_\beta} = \frac{\mathrm{D}}{\mathrm{D}t}\rho e + v'_\beta\frac{\partial}{\partial x_\beta}\rho e + \rho e\frac{\partial v_\beta}{\partial x_\beta},$$

$$\overline{\rho\frac{de}{dt}} = \frac{\mathrm{D}\,\bar\rho\mathrm{E}}{\mathrm{D}t} + \overline{v'_\beta\frac{\partial\rho e}{\partial x_\beta}} + \bar\rho\mathrm{E}\frac{\partial \mathrm{V}_\beta}{\partial x_\beta} + \overline{\rho e\frac{\partial v'_\beta}{\partial x_\beta}} = \bar\rho\frac{\mathrm{DE}}{\mathrm{D}t} + \frac{\partial}{\partial x_\beta}\overline{\rho e v'_\beta}.$$

Une forme de l'équation statistique de l'énergie interne est donc (35)

$$(36)\qquad \bar\rho\frac{\mathrm{DE}}{\mathrm{D}t} = \bar\varphi - \overline{p\frac{\partial v_\beta}{\partial x_\beta}} + \frac{\partial}{\partial x_\beta}\left[\overline{k\frac{\partial\theta}{\partial x_\beta}} - \overline{\rho e' v'_\beta}\right],$$

$$(37)\qquad \bar\varphi = \overline{p_{\alpha\beta}\frac{\partial v_\alpha}{\partial x_\beta}} + \overline{p\frac{\partial v_\beta}{\partial x_\beta}} = \overline{\frac{\mu}{2}n_{\alpha\beta}n_{\alpha\beta}} - \frac{2}{3}\overline{\mu\frac{\partial v_\beta}{\partial x_\beta}\frac{\partial v_\beta}{\partial x_\beta}}.$$

L'équation (36) conserve la forme de l'équation classique de l'énergie interne, en utilisant E énergie interne macroscopique, les moyennes, et en ajoutant la divergence des termes $\overline{\rho e' v'}$ dus à la turbulence.

Le premier membre de (36) et la divergence de $\overline{\rho e' v'}$ sont obtenus également en posant $\rho\xi = \rho e$ dans (5).

L'équation (36) représente donc en moyenne et par unité de temps : les variations de l'énergie interne dans le mouvement M compte tenu des changements de volume M, la dissipation en chaleur par la viscosité, le travail de la pression dans les changements de volume, la quantité de chaleur transférée par conduction et l'énergie interne diffusée par la turbulence.

(*) Séance du 5 mai 1958.

(¹) A. Favre, *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 2576.

(²) L. Howarth, *Modern Developments in Fluid Dynamics*, **1**, Clarendon Press, 1953, Oxford.

(*Laboratoire de Mécanique de l'Atmosphère, Faculté des Sciences, Marseille.*)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur une hypothèse simple permettant de synthétiser les lois de l'écoulement turbulent dans les tuyaux.* Note (*) de M. **Jean Gosse**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Nous nous proposons de montrer dans cette Note comment il est possible de coordonner par une hypothèse simple, et en ne faisant intervenir qu'un seul

paramètre d'accommodation, les différents phénomènes aérodynamiques qui s'observent lorsqu'un fluide s'écoule en mouvement turbulent dans un *tuyau lisse* de section circulaire.

Nous écrirons l'équilibre des forces de pression et de viscosité sous la forme assez classique :

$$(1)\qquad (\nu + \nu_t)\frac{du}{dy} = -\frac{a}{2\rho}y,$$

mettant en évidence l'accroissement de viscosité cinématique ν_t dû à la turbulence, ν étant la viscosité au sens usuel du terme c'est-à-dire celle qui intervient dans les écoulements laminaires et qui est caractéristique de la nature du fluide; u est la vitesse moyenne locale à la distance y de l'axe, a désigne la perte de charge unitaire et ρ la masse spécifique du fluide.

Des expériences décrites dans une Note précédente (¹) nous ont montré que la viscosité par turbulence ν_t était maximum sur l'axe et décroissait lorsqu'on se rapprochait de la paroi pour s'annuler sur celle-ci. En un point dont la position est déterminée par le rapport y/r, la viscosité ν_t dépend de la vitesse générale de l'écoulement. Lorsqu'on passe d'un débit à un autre les valeurs de ν_t aux différentes distances y/r sont multipliées par un même nombre. Il est par conséquent possible de représenter par une courbe unique la répartition de la viscosité par turbulence dans la section droite du tuyau. La figure 1 correspond à nos expériences effectuées pour trois débits d'air. En abscisses sont les distances des points de mesure à l'axe du tuyau, en ordonnée la viscosité cinématique rapportée à la valeur maximum ν_{tm} obtenue sur l'axe. Chacun des trois écoulements turbulents est caractérisé par la valeur du nombre de Reynolds $R_{\bar{u}} = \bar{u}(d/\nu)$, relatif à la vitesse *moyenne de débit*, au diamètre du tube et à la viscosité cinématique moléculaire, soit $R_{\bar{u}} = 29\,500$, $51\,300$ et $87\,400$. La figure montre que les points définissent une courbe réduite unique ce qui justifie la définition même de la viscosité cinématique par turbulence. Nous avons tracé en trait mixte la courbe d'*équation la plus simple* passant au mieux à travers les points expérimentaux, soit

$$(2)\qquad \frac{\nu_t}{\nu_{tm}} = 1 - \left(\frac{y}{r}\right)^2.$$

L'écart relatif entre cette courbe et la courbe expérimentale est inférieur à 6 % environ.

Si nous supposons que la répartition de viscosité cinématique par turbulence est représentable par l'équation (2) il est facile d'obtenir après intégration de l'équation différentielle (1) le profil des vitesses dans la section droite du tuyau

$$(3)\qquad u = \frac{ar^2}{4\rho\nu_{tm}} L_n\left\{1 + \frac{\nu_{tm}}{\nu}\left[1 - \left(\frac{y}{r}\right)^2\right]\right\}.$$

Très près de la paroi les vitesses sont déterminées par le premier terme d'un développement limité $u = ar^2/4\rho\nu[1-(y/r)^2]$ qui exprime une condition d'écoulement quasi laminaire à la paroi.

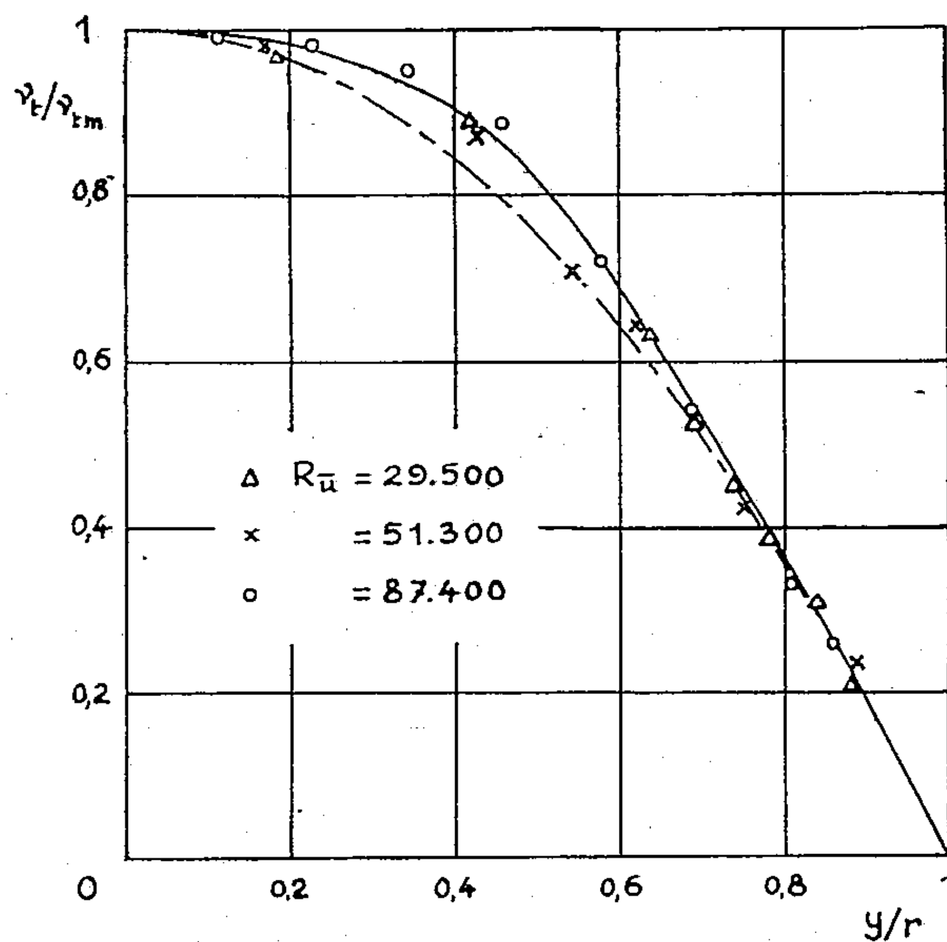


Fig. 1.

La vitesse sur l'axe du tuyau est

$$(4)\qquad u_0 = \frac{ar^2}{4\rho\nu_{tm}} L_n\left[1+\frac{\nu_{tm}}{\nu}\right]$$

et la vitesse moyenne de débit pour la section droite

$$(5)\qquad \bar{u} = \frac{ar^2}{4\rho\nu_{tm}}\left\{\left[\left(1+\frac{\nu}{\nu_{tm}}\right)L_n\left(1+\frac{\nu_{tm}}{\nu}\right)\right]-1\right\}.$$

Les équations (4) et (5) fournissent une relation intéressante entre $\bar{u}$ et u_0

$$\bar{u} = \left(1+\frac{\nu}{\nu_{tm}}\right)u_0 - \frac{ar^2}{4\rho\nu_{tm}}.$$

La répartition des vitesses (3) n'est entièrement déterminée que si l'on admet une relation supplémentaire entre, par exemple, ν_{tm} et le paramètre $R_{\bar{u}}$ caractéristique de l'écoulement. Nos mesures montrent que, dans le petit domaine des nombres de Reynolds étudié, ν_{tm} est proportionnel à $R_{\bar{u}}$,

$$(6)\qquad \frac{\nu_{tm}}{\nu} = 2,5.10^{-3} R_{\bar{u}}.$$

On peut obtenir par les relations (5) et (6) la loi de variation de la perte de charge en fonction du débit. Rappelons que le coefficient de perte de charge λ est défini à partir de la vitesse moyenne et des caractéristiques de l'écoulement

par $\lambda = 4 ar/\rho \overline{u}^2$. Les relations (5) et (6) mènent à l'expression de λ en fonction de $R_{\overline{u}}$,

$$\frac{1}{\lambda} = 12,5 \{[(1 + 400 R_{\overline{u}}^{-1}) L_n(1 + 0,0025 R_{\overline{u}})] - 1\}. \tag{7}$$

La figure 2 résume en coordonnées logarithmiques les résultats obtenus par quelques expérimentateurs pour *différents fluides*. Ont été tracées pour mémoire la courbe 1 relative à l'écoulement laminaire et la courbe 4 traduisant

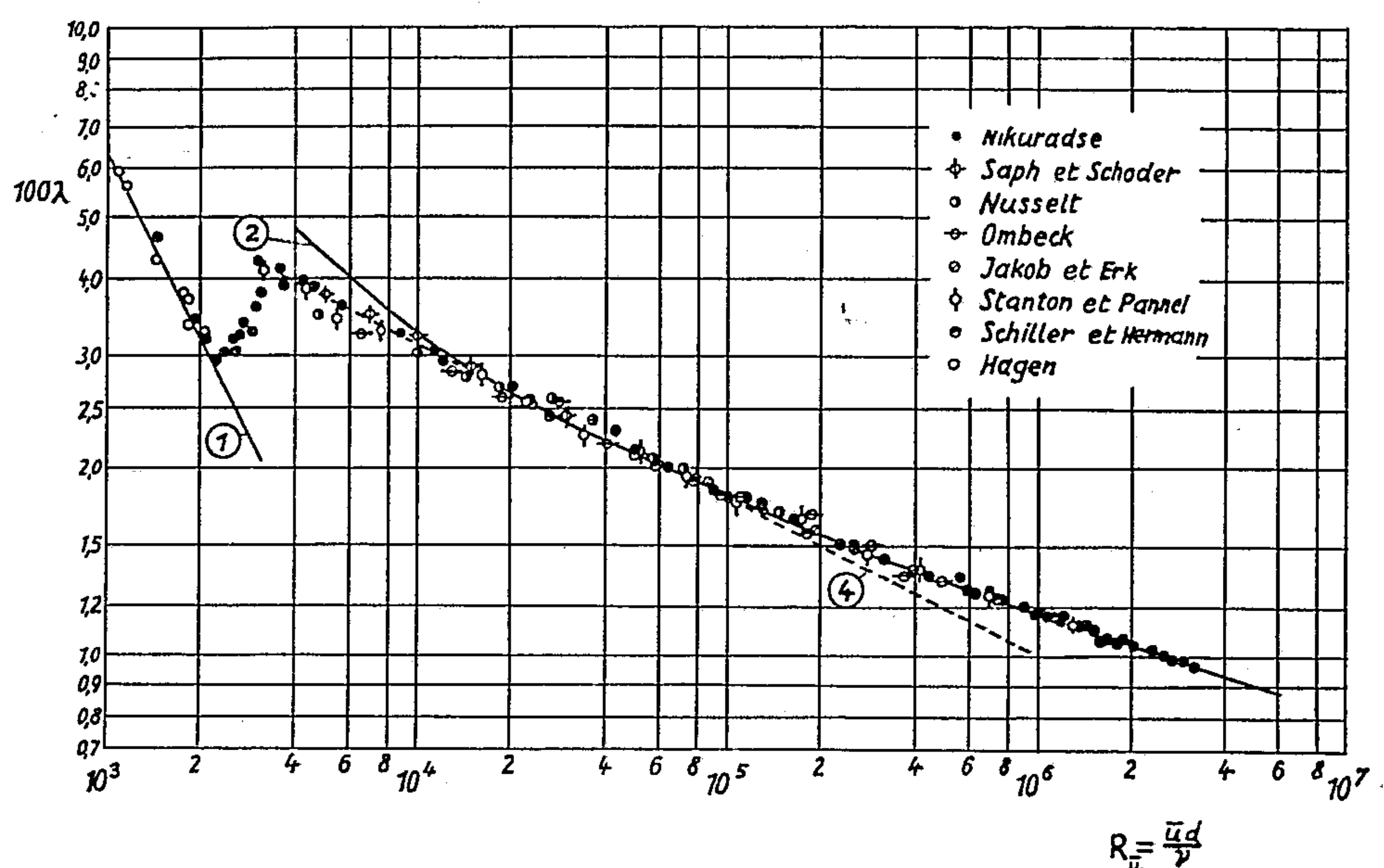


Fig. 2.

la loi de frottement de Blasius, loi qui est valable seulement pour $R_{\overline{u}} < 105$. La courbe 2 représente la relation (7). L'accord entre celle-ci et l'expérience est bon dès que le nombre de Reynolds est supérieur à 11 000. Cet accord semble normal puisque le calcul précédent repose sur nos propres expériences, mais il faut noter que la validité de la relation (7) dépasse largement le petit domaine que nous avons étudié (air s'écoulant à des nombres de Reynolds inférieurs à 90 000).

(*) Séance du 5 mai 1958.

(1) J. Gosse, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 552.

AÉRODYNAMIQUE. — *Calcul de la couche limite laminaire dans un écoulement compressible avec gradient de pression sur une paroi à température uniforme.* Note (*) de M. **Bernard Le Fur**, présentée par M. Joseph Pérès.

Une nouvelle transformation de variables permet de traiter le problème de la couche limite laminaire dans le cas d'une paroi à température uniforme et de calculer les coefficients de frottement et de convection, lorsque le nombre de Prandtl est constant mais différent de 1.

1. Dans une Note précédente ([1]), le problème de la couche limite laminaire d'un gaz à propriétés physiques variables sur une paroi thermiquement isolée avait été ramené au problème de la couche limite laminaire d'un fluide à propriétés physiques constantes. Nous nous proposons ici, en utilisant les mêmes notations et en faisant les mêmes hypothèses sur les grandeurs attachées aux fluides, de résoudre le problème de la paroi à une température uniforme, $\theta_p = k\theta_0$. Nous introduirons ici une vitesse de référence, u_r.

2. La transformation qui relie les deux couches limites s'écrit :

$$(1)\qquad \left\{\begin{aligned} x^* &= \frac{1}{k}\frac{\mu_p}{\mu_0}\int_0^x \left(\frac{u_e}{u_r}\right)^{3(1-k)}\left(\frac{\theta_e}{\theta_0}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}-r+\frac{3k}{2}} dx,\\ y^* &= \frac{1}{k}\frac{\mu_p}{\mu_0}\left(\frac{u_e}{u_r}\right)^{2(1-k)}\left(\frac{\theta_e}{\theta_0}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}-\frac{r}{2}+k}\int_0^y \frac{\mu_0}{\mu}\,dy,\\ u^* &= \left(\frac{u_r}{u_e}\right)^{1-k}\left(\frac{\theta_0}{\theta_e}\right)^{\frac{k}{2}} u. \end{aligned}\right.$$

Cette transformation se ramène à celle de Howarth-Stewartson lorsque le facteur thermique pariétal r et le rapport k sont égaux à 1, et lorsque μ est proportionnel à θ.

Le rapport de vitesses u/u_e est égal au rapport $u^*/u_e^* = g(x^*, y^*)$, solution des équations de la couche limite dans le cas où les propriétés physiques du fluide sont constantes.

Par hypothèse, la température dans la couche limite compressible aura comme expression

$$(2)\qquad \begin{aligned}\theta = \theta_e &+ \frac{r u_e^2}{2c_p}\frac{\partial f}{\partial y^*}(x^*, y^*)\{1 - g^2(x^*, f(x^*, y^*))\}\\ &+ (\theta_p - \theta_f)\frac{\partial h}{\partial y^*}(x^*, y^*)\{1 - g(x^*, h(x^*, y^*))\},\end{aligned}$$

où $\theta_f = \theta_e + (r u_e^2/2c_p)$ est la température de frottement, et où les fonctions f et h sont des fonctions croissantes de y^* satisfaisant aux conditions aux limites :

$$f(x^*, 0) = 0, \quad \frac{\partial f}{\partial y^*}(x^*, 0) = 1 \quad \text{et} \quad f(x^*, \infty) = \infty,$$

$$h(x^*, 0) = 0, \quad \frac{\partial h}{\partial y^*}(x^*, 0) = 1 \quad \text{et} \quad h(x^*, \infty) = \infty.$$

3. La *tension de frottement à la paroi* dans l'écoulement compressible est d'après (1) :

$$\tau_p = \frac{\mu_p}{\mu_0}\frac{\theta_e}{\theta_p}\left(\frac{u_e}{u_r}\right)^{3(1-k)}\left(\frac{\theta_e}{\theta_0}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}-\frac{r}{2}+\frac{3k}{2}}\tau_p^\star. \tag{3}$$

4. *Lorsque la viscosité* μ *est proportionnelle à* θ, l'expression donnant la valeur de $y^\star$ devient

$$y^\star = \left(\frac{u_e}{u_r}\right)^{2(1-k)}\left(\frac{\theta_e}{\theta_0}\right)^{k-\frac{r}{2}}\int_0^y \frac{\rho}{\rho_0}\,dy. \tag{4}$$

On trouve alors que l'épaisseur de quantité de mouvement est donnée par

$$\delta_2 = \left(\frac{u_r}{u_e}\right)^{2(1-k)}\left(\frac{\theta_0}{\theta_e}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}+k-\frac{r}{2}}\delta_2^\star, \tag{5}$$

et l'épaisseur de déplacement par

$$\delta_1 = \left(\frac{u_r}{u_e}\right)^{2(1-k)}\left(\frac{\theta_0}{\theta_e}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}+k-\frac{r}{2}}\left[k\left(1+\frac{\gamma-1}{2}M_e^2\right)\delta_1^\star + r\,\frac{(\gamma-1)}{2}M_e^2\,\delta_2^\star\right]. \tag{6}$$

Si l'on remplace τ_p, δ_2 et δ_1 par leurs expressions (3), (5) et (6) dans l'équation globale de la quantité de mouvement, on arrive à l'expression de cette équation dans le cas d'un fluide à propriétés physiques constantes, sans qu'il soit nécessaire de spécifier la forme des fonctions f et h.

5. *Dans le cas général où la viscosité n'est plus proportionnelle à la température*, la dérivée seconde de u à la paroi satisfait à l'équation différentielle de l'impulsion, bien qu'on ne puisse plus comme ci-dessus relier entre elles les équations globales des deux couches limites.

Par contre, la dérivée troisième de u à la paroi diffère de la valeur réelle d'une quantité égale à

$$\frac{1}{\mu_p^2}\left(\frac{d\mu}{d\theta}\right)_p\left(\frac{\partial\theta}{\partial y}\right)_p\rho_e u_e\frac{du_e}{dx},$$

qui s'annule dans le cas de la plaque plane.

6. On supposera que la dérivée de θ à la paroi satisfait à *l'analogie de Reynolds :*

$$\left(\frac{\partial\theta}{\partial y}\right)_p = -\frac{\mathfrak{T}}{s}\,\frac{\theta_p-\theta_f}{u_e}\left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_p, \tag{7}$$

le facteur d'analogie de Reynolds s étant une fonction de $\mathfrak{T}$ et du gradient de pression, dont Eckert (²) a donné l'expression dans le cas des profils en affinité de Falkner et Skan.

Les dérivées seconde et troisième de θ à la paroi satisferont à l'équation différentielle de l'énergie et à sa dérivée par rapport à y, pourvu que les fonc-

tions f et h se développent en puissances de y^* de la façon suivante :

$$(8)\qquad f(x^*, y^*) = y^* + \frac{y^{*3}}{3}\left(1 - \frac{\mathcal{L}}{r}\right)\left[\frac{\partial g}{\partial y^*}(x^*, 0)\right]^2 + \frac{y^{*4}}{4}\left(1 - \frac{\mathcal{L}}{r}\right)\frac{\partial g}{\partial y^*}(x^*, 0)\frac{\partial^2 g}{\partial y^{*2}}(x^*, 0) + O(y^{*5}),$$

$$(9)\qquad h(x^*, y^*) = y^* + \frac{y^{*2}}{2}\left(1 - \frac{\mathcal{L}}{s}\right)\frac{\partial g}{\partial y^*}(x^*, 0) + \frac{y^{*3}}{6}\left\{\frac{\partial^2 g}{\partial y^{*2}}(x^*, 0) + 3\left(1 - \frac{\mathcal{L}}{s}\right)\left[\frac{\partial g}{\partial y^*}(x^*, 0)\right]^2\right\} + \frac{y^{*4}}{24}\left\{6\left(1 - \frac{\mathcal{L}}{s}\right)\frac{\partial g}{\partial y^*}(x^*, 0)\frac{\partial^2 g}{\partial y^{*2}}(x^*, 0) + \left[3\left(1 - \frac{\mathcal{L}}{s}\right)^2 + 8\left(1 - \frac{\mathcal{L}}{r}\right)\right]\left[\frac{\partial g}{\partial y^*}(x^*, 0)\right]^3\right\} + O(y^{*5}).$$

7. Dans le cas de la plaque plane, le profil des vitesses est de la forme

$$\frac{u}{u_e} = \frac{u^*}{u_e^*} = g(x^*, y^*) = F'(\eta^*) \qquad \text{avec} \quad \eta^* = y^*\sqrt{\frac{u_e^*}{\nu_0 x^*}},$$

$F(\eta^*)$ étant solution de l'équation différentielle $FF'' + 2F''' = 0$.

Le coefficient de frottement local sera donné par l'expression

$$\frac{C_f}{C_{fi}} = \sqrt{\frac{\mu_p \theta_e}{\mu_e \theta_p}},$$

C_{fi} étant la valeur qu'aurait le coefficient si la loi établie pour un fluide incompressible restait valable. L'expression du coefficient de frottement est identique à celle donnée par Chapman et Rubesin dans le cas de la paroi à température uniforme, bien qu'on n'ait fait aucune hypothèse sur la loi de viscosité.

En conséquence de l'analogie de Reynolds, le nombre local de Margoulis sera

$$\mathfrak{M} = \frac{1}{s}\,\frac{C_f}{2} = \frac{1}{s}\,\frac{C_{fi}}{2}\sqrt{\frac{\mu_p \theta_e}{\mu_e \theta_p}}.$$

(*) Séance du 5 mai 1958.

([1]) Le Fur, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 546.

([2]) *Voir* E. Brun, *Introduction à l'étude de la couche limite*, Gauthier-Villars, p. 159-161.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Sur les propriétés de frottement des surfaces traitées par le procédé de « Sulfinusation »*. Note (*) de M. **Louis Pons**, présentée par M. Pierre Chevenard.

Les propriétés de frottement que confère aux couches superficielles le procédé dit de « sulfinusation » ont déjà fait l'objet d'une Note de F. Morel ([1])

où l'auteur, utilisant le frictiographe construit par lui, constate :

— l'adaptation rapide des surfaces traitées et la suppression de tout broutement;

— une usure qui diminue au fur et à mesure du rodage et finit par devenir presque nulle.

Une nouvelle série d'expériences a été faite en utilisant la machine d'usure Amsler.

DONNÉES DES EXPÉRIENCES. — On a adopté comme éprouvettes de frottement d'abord un couple galet-coussinet, et ensuite deux galets cylindriques : dans le second cas, deux galets sont en rotation autour de leurs axes et glissent l'un sur l'autre; dans le premier, seul le galet est en rotation; de plus, dans les deux cas, l'éprouvette supérieure (coussinet ou galet) a un mouvement de translation alternatif dans un plan perpendiculaire au plan de rotation.

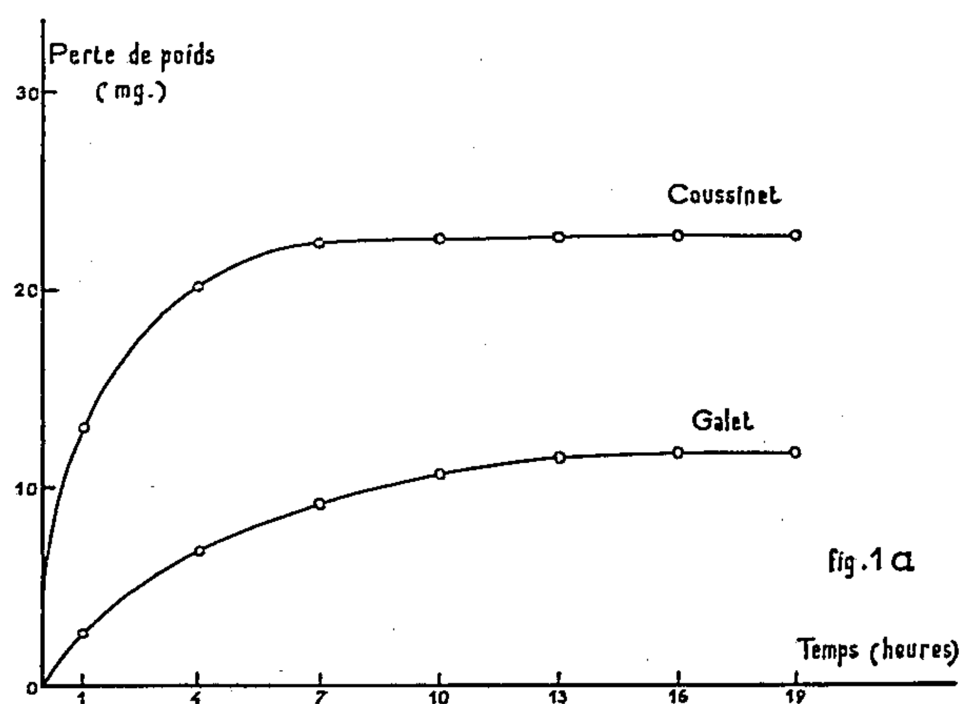


Fig. 1. — Coussinet et galet traités.

Les éprouvettes sont lubrifiées. Le moment de la force de frottement est équilibré par un pendule dynamométrique et enregistré.

Matériau des éprouvettes. — Couple galet-coussinet : fer Armco; couple galet-galet : éprouvette supérieure, fer Armco; éprouvette inférieure, acier à 13 % de chrome et 1,20 % de carbone.

Pression donnée par la relation de Hertz dans le cas du couple galet-galet : $p = 60$ kg/mm^2.

Charge appliquée sur le galet dans le cas du couple galet-coussinet : 200 kg; surface portante : 2,35 cm^2.

Vitesse de glissement parallèle au plan de rotation des galets : 9,4 cm/s dans le cas du couple coussinet-galet; 18,8 cm/s dans le cas des deux galets en rotation.

RÉSULTATS OBTENUS. — Lorsque aucune des deux surfaces n'est traitée,

il y a usure rapide suivie de grippage dans tous les cas. Lorsqu'une seule ou les deux surfaces sont traitées, on observe : un rodage rapide et une amélioration de l'aspect microgéométrique de la surface (*fig.* 4) au cours de l'essai; une usure qui diminue pour devenir finalement nulle (*fig.* 1 et 3 *a*) et une constance du coefficient de frottement (*fig.* 3 *b*), sauf aux départs où l'on note une légère augmentation.

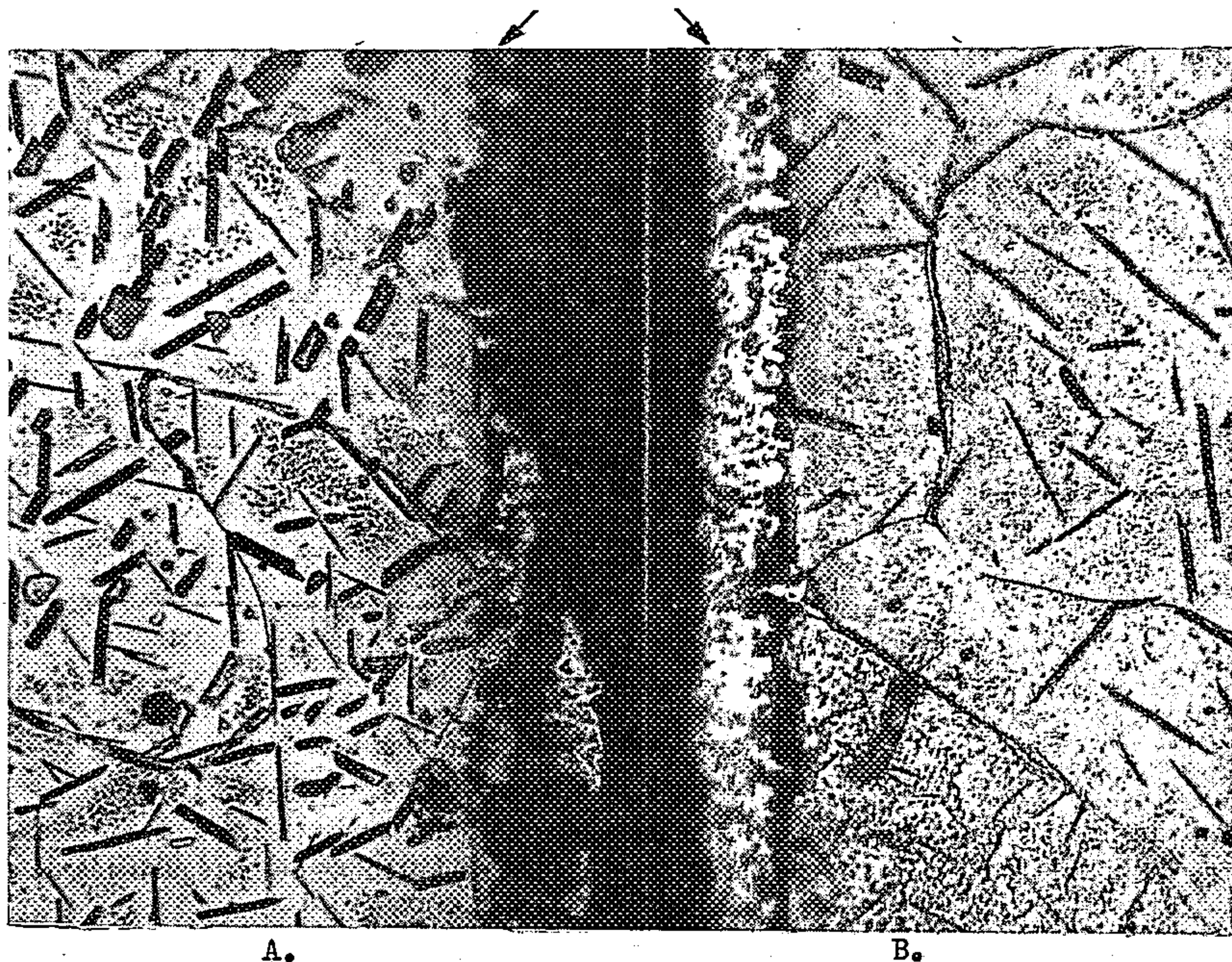


Fig. 2. — Structure superficielle des éprouvettes de frottement après essai. (G × 670.)
(A, coussinet; B, galet).
Vitesse de glissement perpendiculaire au plan de la figure.
Réactif : Nital 2 %.

Une coupe métallographique du galet et du coussinet traités a été effectuée après essai. On reconnaît (*fig.* 2) l'aspect déjà décrit ([2]) de la structure des couches « sulfinusées ».

De plus, on constate que la couche superficielle du coussinet ne subsiste pratiquement plus, alors que celle qui recouvre le galet est demeurée intacte, sans arrachement, ce qui correspond d'ailleurs aux indications données par les pertes de poids respectives du galet et du coussinet (*fig.* 1 *a*). Ceci est en accord avec le fait établi ([3]) que le frottement de deux solides est plus facile lorsque leur contact a lieu entre des surfaces de natures différentes. On peut conclure dans le cas présent que le contact entre la couche superficielle et la matrice riche en précipités offre la meilleure résistance à l'usure et au grippage en présence du lubrifiant.

Nous nous proposons, dans une publication ultérieure, de préciser comment se déforment les couches traitées au-dessous de la surface libre sous l'action des forces de frottement.

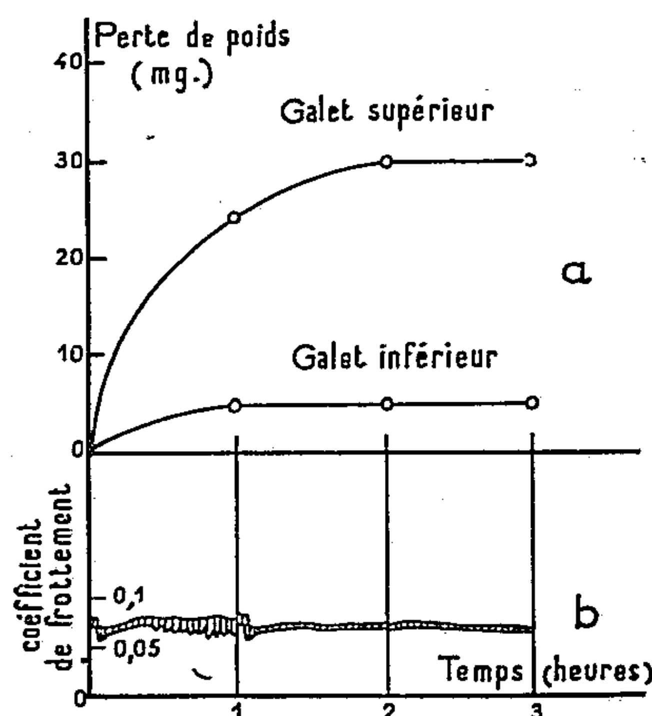


Fig. 3.

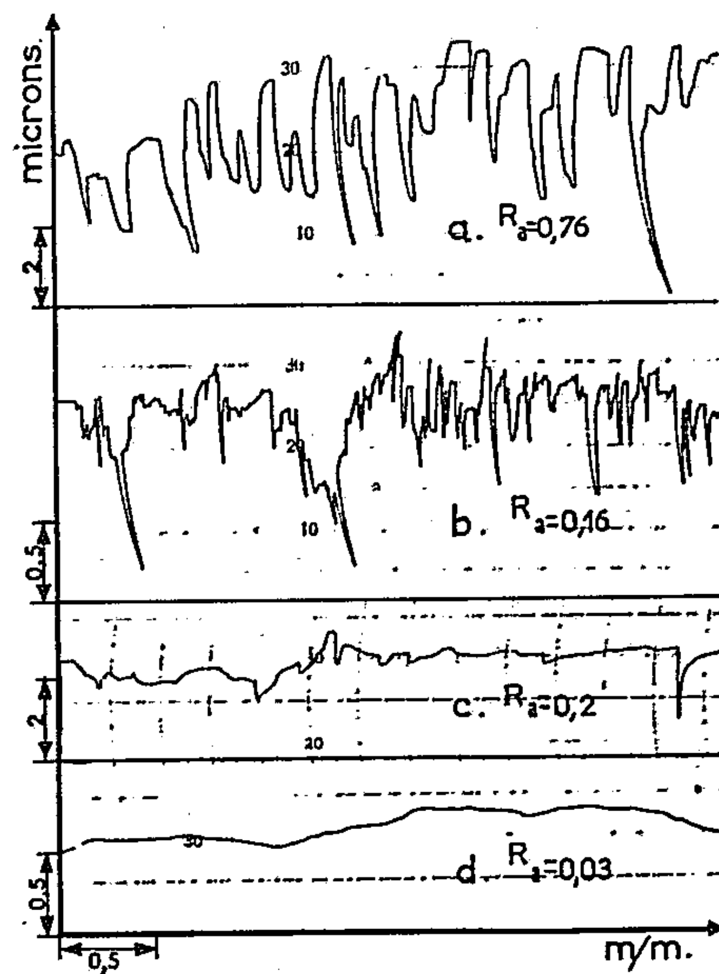


Fig. 4.

Fig. 3. — Galet supérieur traité. Galet inférieur non traité.

Fig. 4. — *a* et *c*, galet supérieur; *b* et *d*, galet inférieur.
Enregistrement du profil microgéométrique des surfaces de frottement avant (*a* et *b*) et après essai (*c* et *d*) dans le cas du couple galet-galet; Ra = hauteur moyenne (en microns) des irrégularités de niveau.

(*) Séance du 5 mai 1958.

(1) F. MOREL, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 284.

(2) R. COURTEL, H. BUCKLE et F. SEBILLEAU, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 873; CH. BUCKLE, R. COURTEL, R. DESBRANDES et L. PONS, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1120.

(3) BOWDEN et TABOR, *The friction and lubrication of solids*, Oxford Press, Londres, 1950.

RELATIVITÉ. — *Induction électromagnétique singulière.*

Note (*) de M. PHAM MAU QUAN, présentée par M. Georges Darmois.

Définition d'un schéma induction pure. Dans le cas d'une induction singulière, le tenseur d'impulsion-énergie associé peut se mettre sous la forme d'un tenseur d'impulsion-énergie relatif à un schéma matière pure.

1. Les définitions et notations sont celles des Notes précédentes (1). L'espace-temps V_4 étant rapporté à des coordonnées locales x^α et muni de la métrique d'univers

$$ds^2 = g_{\alpha\beta}\, dx^\alpha\, dx^\beta, \tag{1.1}$$

considérons une induction électromagnétique $(H_{\alpha\beta}, G_{\alpha\beta})$ définie dans un domaine D

$$(1.2)\qquad G_{\alpha\beta}\, e^\alpha = \varepsilon H_{\alpha\beta}\, e^\alpha, \qquad \mu \overset{*}{G}_{\alpha\beta}\, e^\alpha = \overset{*}{H}_{\alpha\beta}\, e^\alpha.$$

où e^α est un vecteur unitaire orienté dans le temps.

Soit $t_{\alpha\beta}$ le tenseur d'impulsion-énergie associé

$$(1.3)\qquad t_{\alpha\beta} = \tau_{\alpha\beta} - (1 - \varepsilon\mu)\, \tau_{\alpha\rho}\, e^\rho e_\beta, \qquad \tau_{\alpha\beta} = \frac{1}{4} g_{\alpha\beta}\, (G_{\rho\sigma} H^{\rho\sigma}) - G_{\rho\alpha} H^\rho{}_\beta.$$

Par définition on a un schéma induction pure dans D si la métrique d'univers ds^2 satisfait aux équations de Maxwell-Einstein

$$(1.4)\qquad S_{\alpha\beta} \equiv R_{\alpha\beta} - \frac{1}{2} R g_{\alpha\beta} = \chi t_{\alpha\beta},$$

$$(1.5)\qquad \mathcal{E}^\beta \equiv \nabla_\alpha \overset{*}{H}{}^{\alpha\beta} = 0, \qquad \mathcal{D}_\beta \equiv \nabla_\alpha G^\alpha{}_\beta = 0.$$

Les ε et μ sont des fonctions connues de x^α, les variables de champs sont les $(g_{\alpha\beta}, H_{\alpha\beta}, e_\alpha)$. On peut étudier le problème de Cauchy relatif aux équations du champ. Pour cela on se donne sur une hypersurface S d'équation locale $x^0 = 0$, les valeurs des $(g_{\alpha\beta}, \partial_0 g_{\alpha\beta}, H_{\alpha\beta})$ et l'on cherche à déterminer les champs $(g_{\alpha\beta}, H_{\alpha\beta}, e_\alpha)$ au voisinage de S. Les équations de liaison (1.2) définissent les $G_{\alpha\beta}$ en fonction des $H_{\alpha\beta}$ et e_α :

$$(1.6)\qquad G_{\alpha\beta} = \frac{1}{\mu} H_{\alpha\beta} + \frac{1-\varepsilon\mu}{\mu}(H_{\sigma\alpha}\, e^\sigma e_\beta - H_{\sigma\beta}\, e^\sigma e_\alpha).$$

Si l'hypersurface S n'est pas exceptionnelle, les équations de Maxwell-Einstein sont équivalentes à l'ensemble des deux groupes d'équations suivantes

$$(1.7a)\qquad S^0{}_\alpha = \chi t^0{}_\alpha,$$

$$(1.7b)\qquad \mathcal{E}^0 = \frac{1}{2} \eta^{ijk0}\, \partial_i H_{jk} = 0,$$

$$(1.7c)\qquad \mathcal{D}^0 \equiv g^{0\beta} \mathcal{D}_\beta = 0,$$

$$(1.8a)\qquad R_{ij} = -\frac{1}{2} g^{00}\, \partial_{00} g_{ij} + F_{ij} = \chi\left(t_{ij} - \frac{1}{2} t g_{ij}\right) \qquad \text{où} \quad t = g^{\alpha\beta} t_{\alpha\beta},$$

$$(1.8b)\qquad \mathcal{E}^k \equiv \frac{1}{2} \eta^{0ijk}\, \partial_0 H_{ij} + \psi^k = 0,$$

$$(1.8c)\qquad \mathcal{D}_i = \frac{1}{\mu}[g^{00} - (1-\varepsilon\mu)(e^0)^2]\, \partial_0 H_{0i} + \frac{1}{\mu}[g^{0j} - (1-\varepsilon\mu) e^0 e^j]\, \partial_0 H_{ji} + \varphi_i = 0,$$

où S^0_α, $\mathcal{E}^0$, $\mathcal{D}^0$, F_{ij}, ψ^k, φ_i sont des quantités connues sur S.

Les équations (1.7) doivent être vérifiées identiquement sur S par les données de Cauchy. Si celles-ci sont compatibles, (1.7a) déterminent les valeurs des e^α sur S. Les équations (1.8a) donnent les valeurs des $\partial_{00} g_{ij}$ sur S; puis les conditions de conservation $\nabla_\alpha t^{\alpha\beta} = 0$ fournissent les valeurs des $\partial_0 e^\alpha$, les équations (1.8b) déterminent alors les valeurs sur S des $\partial_0 H_{ij}$ et les

équations (1.8c) celles des $\partial_0 H_{0i}$. Ce calcul peut se poursuivre par dérivations successives suivant la variable x^0. On démontre aussi que toute solution du système (1.8), correspondant à des données de Cauchy vérifiant les conditions (1.7), satisfait en dehors de S aux équations de Maxwell-Einstein.

Les variétés caractéristiques sont telles que sur S,

$$g^{00} = 0 \qquad \text{ou} \quad g^{00} - (1 - \varepsilon\mu)(e^0)^2 = 0$$

Sous forme invariante, elles sont représentées par $f(x^\alpha) = 0$ et sont solutions de

$$(1.9a) \qquad g^{\alpha\beta}\,\partial_\alpha f\,\partial_\beta f = 0,$$

$$(1.9b) \qquad (g^{\alpha\beta} - (1 - \varepsilon\mu)\,e^\alpha e^\beta)\,\partial_\alpha f\,\partial_\beta f = 0.$$

2. Supposons maintenant l'induction $(H_{\alpha\beta}, G_{\alpha\beta})$ singulière [2] dans D, c'est-à-dire telle que $(1/2)\,G_{\alpha\beta}H^{\alpha\beta} = 0$, $(1/2)\,G_{\alpha\beta}\overset{*}{H}{}^{\alpha\beta} = 0$. En introduisant le champ électromagnétique associé $\overline{F}_{\alpha\beta}$ défini dans la métrique associée

$$(2.1) \qquad d\bar{s}^2 = \bar{g}_{\alpha\beta}\,dx^\alpha\,dx^\beta, \qquad \bar{g}_{\alpha\beta} = g_{\alpha\beta} - \left(1 - \frac{1}{\varepsilon\mu}\right) e_\alpha e_\beta,$$

on peut démontrer sous certaines conditions que si l'induction considérée est singulière sur une hypersurface S orientée dans l'espace, elle reste singulière dans le domaine D.

S'il en est ainsi, en chaque point x de D la matrice $(t_{\alpha\beta})$ admet relativement à $(g_{\alpha\beta})$ une valeur propre réelle positive si $\varepsilon\mu > 1$ et trois valeurs propres nulles [3]. A la valeur propre positive correspond le vecteur propre orienté dans le temps défini dans un repère simple par

$$(2.2) \qquad \vec{\lambda} = \frac{\sqrt{\varepsilon\mu}\,\vec{e}_0 + \vec{e}_3}{\sqrt{\varepsilon\mu - 1}},$$

ou $\vec{e}_0 = \vec{e}$. Le tenseur $t_{\alpha\beta}$ peut se traduire par l'équation tensorielle

$$(2.3) \qquad t_{\alpha\beta} = (\varepsilon\mu - 1)\,\xi^2 \lambda_\alpha \lambda_\beta,$$

où $\xi^2 = \left|\sqrt{\varepsilon}\,\vec{E}\right|^2 = \left|\sqrt{\mu}\,\vec{H}\right|^2$. On remarquera que les trajectoires du champ de vecteur $\vec{\lambda}$ sont les caractéristiques de l'équation (1.9b) c'est-à-dire bicaractéristiques des équations de Maxwell.

Les équations d'Einstein (1.4) deviennent

$$(2.4) \qquad S_{\alpha\beta} \equiv R_{\alpha\beta} - \frac{1}{2} R g_{\alpha\beta} = \chi(\varepsilon\mu - 1)\,\xi^2 \lambda_\alpha \lambda_\beta.$$

Cette équation montre que l'espace-temps n'admet dans D qu'une seule direction privilégiée orientée dans le temps, celle du vecteur $\vec{\lambda}$. Or, si l'espace-temps n'admet qu'une seule direction principale privilégiée orientée dans le temps, on peut interpréter les domaines comme meublés par de la matière

pure avec le tenseur d'impulsion-énergie

(2.5) $$T_{\alpha\beta} = \rho u_\alpha u_\beta,$$

où ρ représente la densité propre de la matière et u_α le vecteur vitesse unitaire. On est amené à poser

(2.6) $$\rho = (\varepsilon\mu - 1)\xi^2, \qquad u_\alpha = \lambda_\alpha.$$

Réciproquement étant donné un schéma matière pure (2.5), on peut chercher s'il existe une induction électromagnétique singulière $(H_{\alpha\beta}, G_{\alpha\beta})$ telle que le tenseur $t_{\alpha\beta}$ associé admette ρ pour valeur propre positive et $\vec{u}$ pour vecteur propre correspondant. A cet effet on peut se donner arbitrairement un vecteur $\vec{e}_0$ normé orienté dans le temps et chercher à construire le repère simple correspondant. D'après (2.2) le vecteur $\vec{e}_3$ doit se trouver dans le 2-plan défini par $(\vec{e}_0, \vec{u})$ et est orthogonal à $\vec{e}_0$. La composante de $\vec{u}$ suivant $\vec{e}_0$ ou $\vec{e}_3$ détermine alors sans ambiguïté le produit $\sqrt{\varepsilon\mu}$. On en déduit la valeur de ξ^2 par (2.6). Dans le 2-plan $(\vec{e}_1, \vec{e}_2)$ perpendiculaire au 2-plan $(\vec{e}_0, \vec{e}_3)$ en x, on peut se donner deux vecteurs orthogonaux et de modules égaux à ξ, soit $\vec{E}' = \sqrt{\varepsilon}\vec{E}$, $\vec{H}' = \sqrt{\mu}\vec{H}$. Si l'on se donne l'une des quantités ε, μ, on connaît l'autre. On en déduit alors les quatre vecteurs $\vec{E}$, $\vec{B}$, $\vec{D}$, $\vec{H}$ associés à $\vec{e}_0$. Il ne reste plus qu'a prendre les tenseurs $H_{\alpha\beta}$ et $G_{\alpha\beta}$ tels que les vecteurs induits sur le 3-plan $(\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3)$ coïncident respectivement avec $\vec{E}$, $\vec{B}$ et $\vec{D}$, $\vec{H}$. L'induction $(H_{\alpha\beta}, G_{\alpha\beta})$ ainsi construite est manifestement singulière. On voit qu'il existe une infinité de manières de construire l'induction singulière cherchée. De toute façon nous avons démontré le résultat suivant :

THÉORÈME. — *Tout tenseur $t_{\alpha\beta}$ correspondant à une induction électromagnétique singulière $(H_{\alpha\beta}, G_{\alpha\beta})$ peut être interprété comme le tenseur d'impulsion-énergie d'un schéma matière pure et réciproquement, tout schéma matière pure peut correspondre à une induction électromagnétique singulière $(H_{\alpha\beta}, G_{\alpha\beta})$.*

(*) Séance du 5 mai 1958.

(1) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 707.

(2) A. LICHNEROWICZ, *Théories relativistes de la gravitation et de l'électromagnétisme* (§ 10-§ 21 *bis*), Masson, Paris.

(3) L. MARIOT et PHAM MAU QUAN, *Comptes rendus* (à paraître).

ASTROPHYSIQUE. — *Sur l'élargissement des raies de l'hydrogène par le champ des électrons.* Note (*) de M. **HENRI VAN REGEMORTER**, transmise par M. André Danjon.

La théorie de Kolb est appliquée au calcul pratique des raies de Balmer. L'approximation de Pannekoek reste valable. La nouvelle fonction de distribution est calculée ainsi que la fonction donnant le coefficient d'absorption en différents points de la raie.

Les raies de l'hydrogène calculées suivant la théorie de Holtsmark, qui ne tient compte que de l'action du champ des ions, sont généralement plus petites que les raies observées.

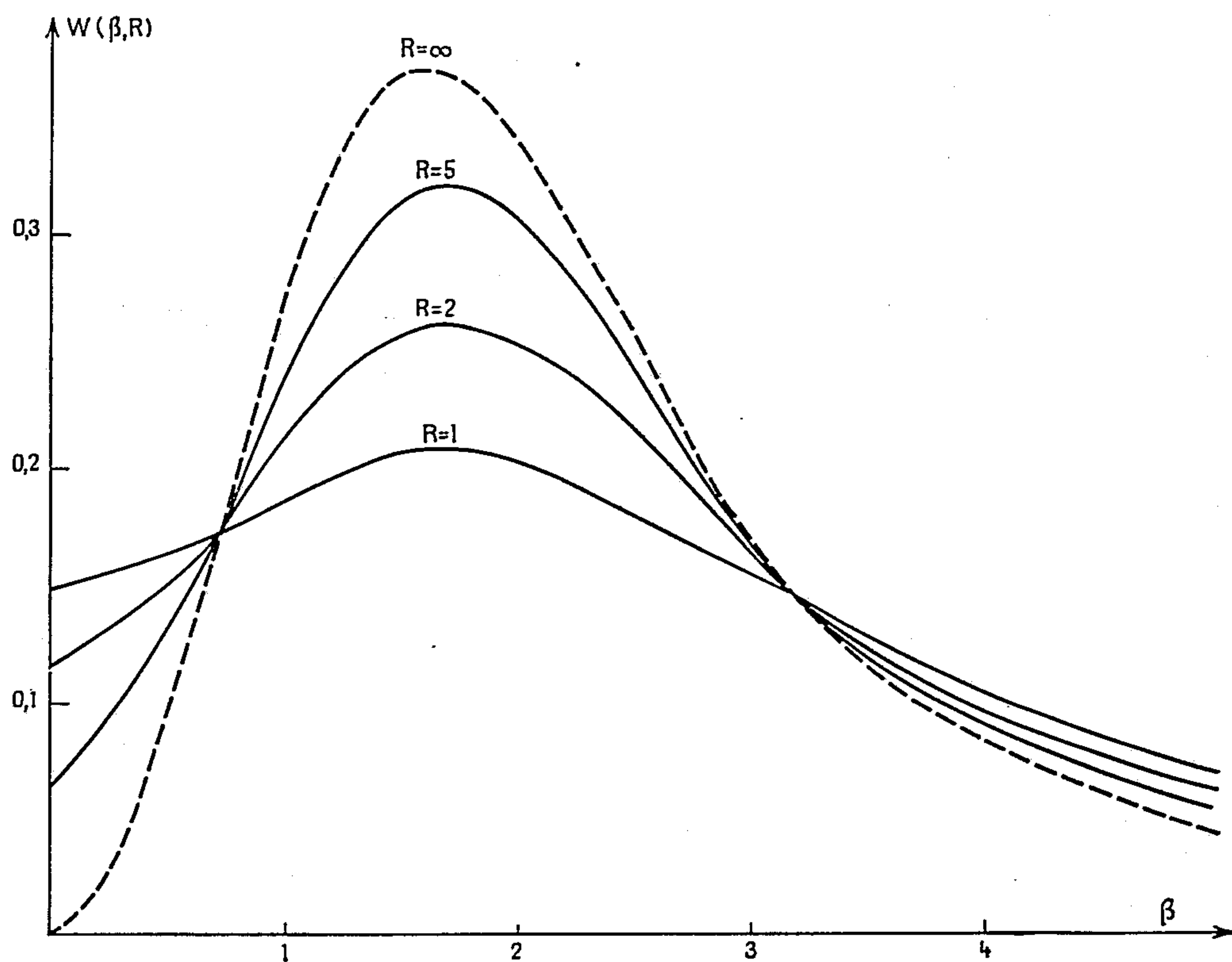


Fig. 1.

Pour tenir compte des électrons, on a jusqu'ici supposé que ceux-ci agissaient exactement de la même manière que les ions.

Puisque le nombre d'électrons est égal au nombre d'ions, il suffisait de remplacer N_i par $2\,N_i$ dans l'expression du champ moyen $F_0 = 2{,}61\, e(2\,N_i)^{2/3}$.

Ceci implique que l'approximation utilisée par Holtsmark dans le cas des ions est encore valable dans le cas des électrons plus légers et plus rapides. Or le calcul de Holtsmark n'est valable que si les particules perturbatrices ne se déplacent que peu pendant la durée du choc, condition qui n'est jamais réalisée dans le cas des électrons.

Dans sa thèse, qui fait suite à de nombreux travaux, notamment de Spitzer, Margenau et Griem, Kolb ([1]) a cherché à tenir compte correctement du champ des électrons.

A l'inverse de ce qui est admis pour les ions, il admet que pour les électrons, la durée de leur passage est très courte par rapport à la période $\Delta\tau$ correspondant au déphasage $\Delta\omega$ que leur champ provoque.

Dès lors, les électrons ne produiront pas une décomposition en composantes bien définies, mais provoqueront un étalement des sous-niveaux déjà décomposés par le champ des ions, à la manière d'un amortissement classique.

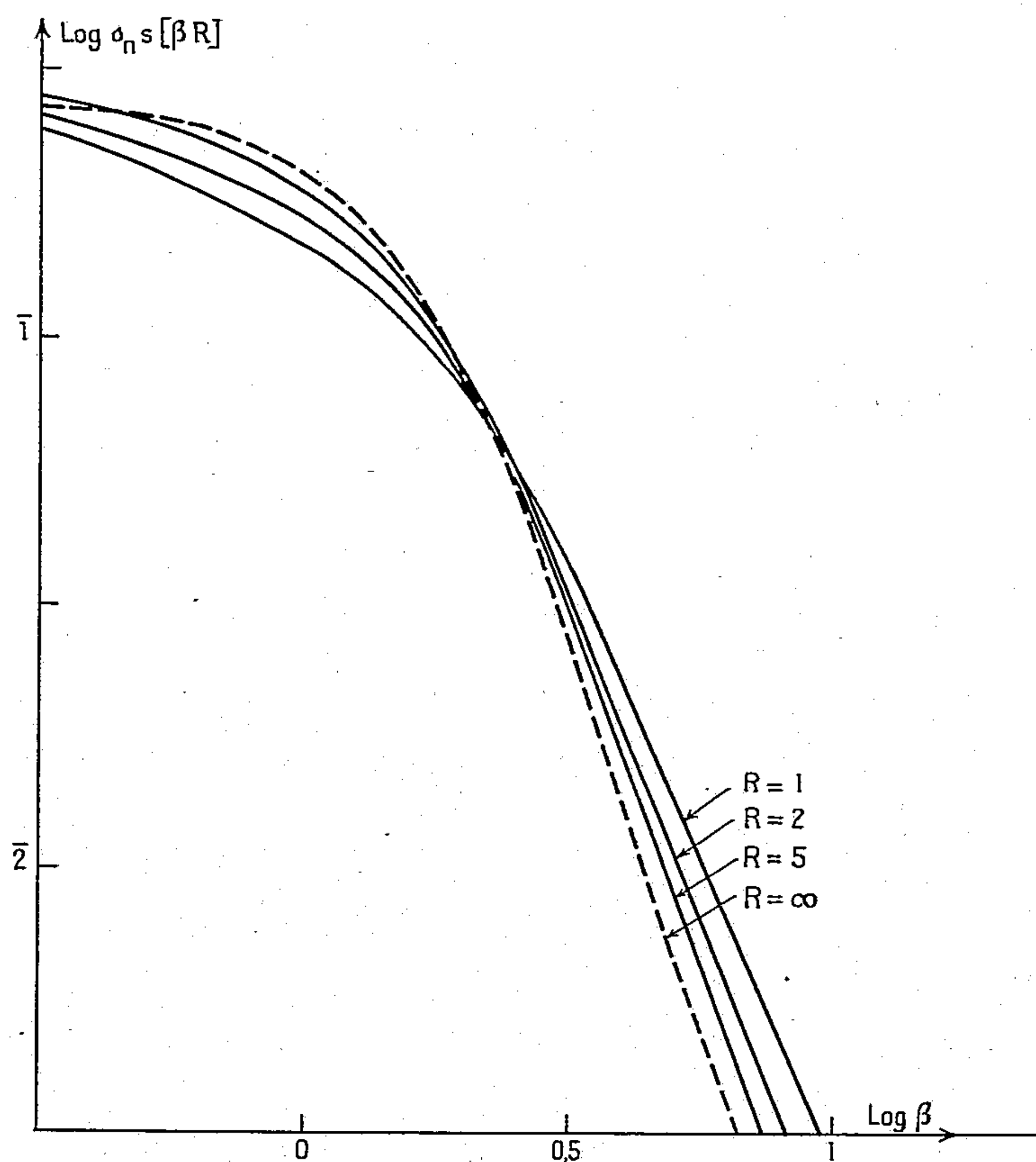


Fig. 2.

Il est possible de calculer ce facteur d'amortissement γ qui entrera dans une nouvelle fonction de distribution du champ dont Kolb donne l'expression

$$W(\beta, R)\,d\beta = \frac{4}{3}\,\frac{d\beta}{\pi}\int_0^\infty x^{\frac{1}{3}}\left[\beta\sin\beta x^{\frac{2}{3}} + \frac{1}{R}\cos\beta x^{\frac{2}{3}}\right]e^{-\left[x+\frac{x^{\frac{2}{3}}}{R}\right]}\,dx,$$

où R est un paramètre dépendant de la température et de la pression qui caractérise l'importance relative de l'amortissement γ dû au champ électronique.

La fonction $W(\beta, R)$ se réduit à la fonction $W(\beta)$ de Holtsmark et Verwey pour $R = \infty$ correspondant à $\gamma = 0$.

Pour rendre pratique l'utilisation de cette théorie du calcul des raies de l'hydrogène, nous avons calculé la fonction $W(\beta, R)$ pour différentes valeurs de R. Les résultats sont donnés dans la figure 1. Pour $\beta > 5$, on utilisera un développement en série. L'expression de R est donnée dans le travail de Kolb.

On sait que l'approximation de Pannekoek ([2]) qui donne d'excellents

résultats pour les calculs de H_β, H_γ et H_δ à condition qu'on ne se rapproche pas trop du centre de la raie [$\beta > 1$] a permis de simplifier le calcul.

Il est important de noter que cette approximation reste valable lorsqu'on utilise la nouvelle fonction de distribution ci-dessus.

On est amené ainsi à définir la nouvelle fonction

$$_{s_n}S[\beta, \overline{R}] = \int_\beta^\infty \frac{W(\beta, R)}{2\beta}\, d\beta,$$

où $\overline{R}(3/2)R_n$, R_n correspondant à la dernière composante de la raie considérée.

Dès lors, on peut construire des courbes de la fonction $_{s_n}S(\beta, \overline{R})$ qui entrera directement dans le calcul du coefficient d'absorption. On trouvera les valeurs de $_{s_n}S(\beta, \overline{R})$ dans la figure 2.

Dans les ailes, pour $\beta > 50$, on aura $_{s_n}S(\beta, \overline{R}) = 0,299\, \beta^{-5/2} + [1/(2\pi)](1/\overline{R})\beta^{-2}$, donc le profil des ailes ne sera plus en $\Delta\lambda^{-5/2}$, conformément à ce que donnent de nombreuses observations.

L'approximation de Pannekoek ne dépend que fort peu de la forme de la fonction de distribution du champ. D'autres améliorations pourront être apportées au calcul de γ et de R, elles ne modifieront pas la légitimité du calcul précédent qui permet de simplifier considérablement le calcul des raies de l'hydrogène.

Les détails du calcul précédent seront publiés ultérieurement, ainsi que les nombreuses conséquences de l'élargissement supplémentaire dû aux électrons.

Les ailes des raies calculées seront plus larges que dans la théorie de Holtsmark, en particulier dans la région du recouvrement des raies de Balmer. Pour les raies de rang élevé $\overline{R}$, décroît comme $1/n^2$: la contribution des électrons deviendra de plus en plus importante. Le coefficient d'absorption dans la région du recouvrement des raies de Balmer sera plus grand qu'on ne le disait jusqu'ici : λ_1 longueur d'onde conventionnelle de la discontinuité de Balmer, paramètre de la classification de Chalonge, sera lui aussi plus grand que ne le prévoyaient les théories antérieures.

(*) Séance du 28 avril 1958.

(1) KOLB, *Thèse*, University of Michigan, 1957.

(2) PANNEKOEK, *M. N.*, 98, 1958, p. 701.

RADIO-ASTRONOMIE. — *Études des sources solaires persistantes sur ondes centimétriques.* Note (*) de M. **MUKUL RANJAN KUNDU**, présentée par M. André Danjon.

Des mesures de distribution de brillance des sources solaires persistantes sur ondes centimétriques montrent que certaines sources sont intenses et étroites (leur diamètre voisin de 1'5); d'autres sont moins brillantes et plus étendues. On trouve que l'apparition des sources étroites est associée aux périodes d'activité éruptive du Soleil.

Dans une Note précédente [1], nous avons décrit un interféromètre à deux antennes dont l'interfrange effectif augmente en fonction de l'angle horaire de l'astre observé. Cet appareil, qui fonctionne sur la longueur d'onde 3,2 cm, a été utilisé pour étudier les sources d'émissions relativement stables localisées dans l'atmosphère solaire. Dans les meilleures conditions, l'interfrange qui dépend un peu de la saison varie d'une valeur égale à 1'8 au voisinage du méridien, jusqu'à une valeur maximum de l'ordre de 10' au lever et au coucher du Soleil.

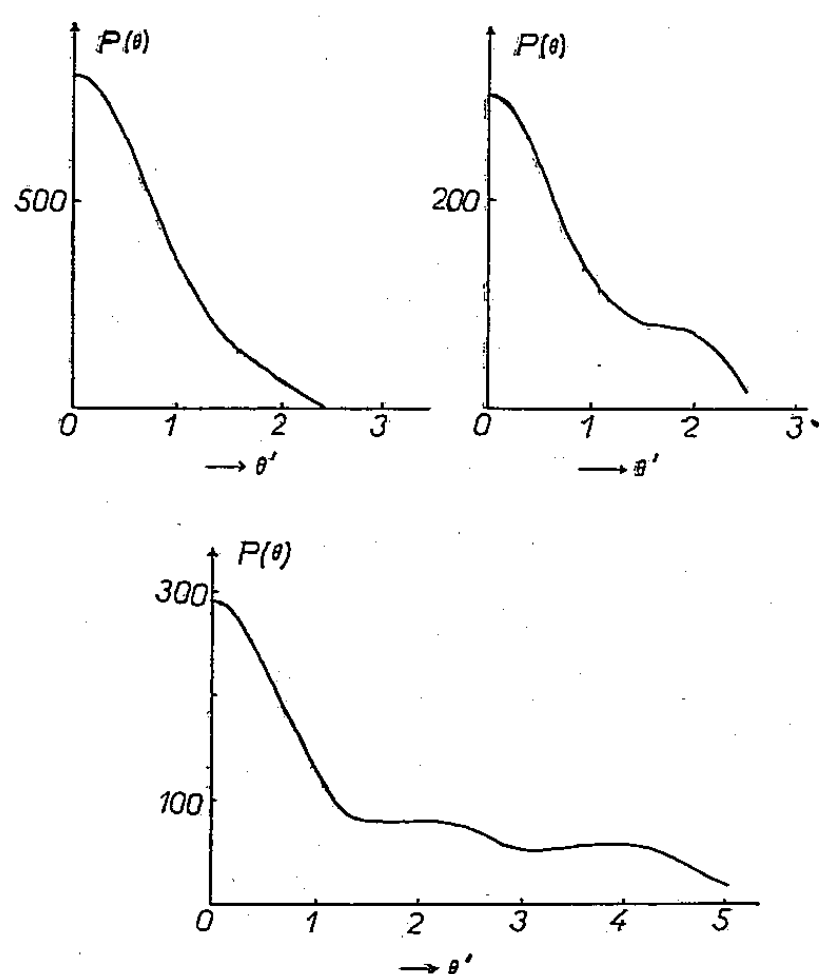


Fig. 1. — Distribution de brillance de quelques sources typiques.
La brillance P(θ) est exprimée en unités arbitraires et θ en minutes d'arc.

Les variations de l'amplitude des franges au cours de la journée permettent par un procédé classique [2], [3] d'obtenir la distribution de brillance d'une source localisée à condition de la supposer constante et de forme circulaire; en comparant l'amplitude des franges observées pendant la matinée et l'après-midi, nous avons pu vérifier que ces conditions sont suffisamment satisfaites en moyenne.

Autant que possible nous n'avons utilisé que les observations qui correspondaient à la présence d'une seule source sur le Soleil, c'est-à-dire que nous avons éliminé les enregistrements où la présence de plusieurs sources se traduisaient par des phénomènes de battements bien visibles.

Distribution de brillance. — La figure 1 montre la distribution de brillance calculée à partir des enregistrements pour quelques sources typiques. Les sources observées sont de diamètre très variable; les unes sont petites, leur diamètre voisin de 1'5, mais elles sont relativement intenses; leur

température de brillance moyenne peut atteindre 500 000° K. D'autres sont plus larges, leur diamètre peut atteindre une dizaine de minutes et leur température équivalente est de l'ordre de 100 000° K. Ces chiffres sont en accord avec la température moyenne de 300 000° K calculée par Vauquois ([4]).

Relation avec les autres formes de l'activité solaire. — Nos mesures ne nous permettent pas de localiser avec précision sur le disque solaire les sources radioélectriques et de les associer sans ambiguïté à des phénomènes optiques. On peut remarquer cependant que les diamètres de ces sources correspondent assez bien à ceux des plages faculaires.

Pendant toute la période de nos observations, nous avons toujours observé la présence de sources larges sur le Soleil, au contraire les sources étroites sont parfois absentes; en effet le matin et le soir on observe toujours des franges qui augmentent d'amplitude avec l'angle horaire, au contraire il arrive que les franges soient imperceptibles vers midi quand le pouvoir séparateur de l'instrument est minimum, voisin de 2′.

D'une façon générale, nous avons trouvé que l'apparition des sources étroites était associée aux périodes de forte activité éruptive du Soleil.

Pour préciser quantitativement cette liaison nous avons comparé les deux indices suivants :

— l'un est l'amplitude moyenne des franges observées au voisinage de midi exprimée en pourcentage du rayonnement solaire global; ce chiffre donne une mesure de l'amplitude des sources de diamètre inférieur à 2′ environ;

— l'autre est le nombre des sursauts observés sur la longueur d'onde 3,2 cm pendant la même journée; on sait ([3]) qu'il existe une relation très étroite entre ces sursauts et les éruptions chromosphériques.

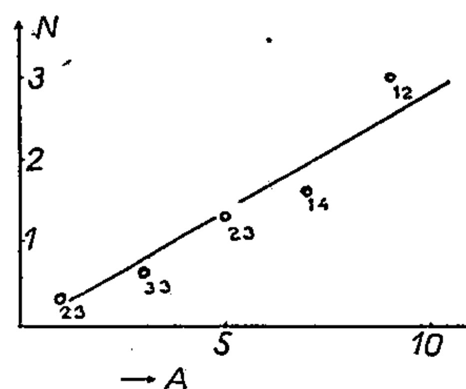
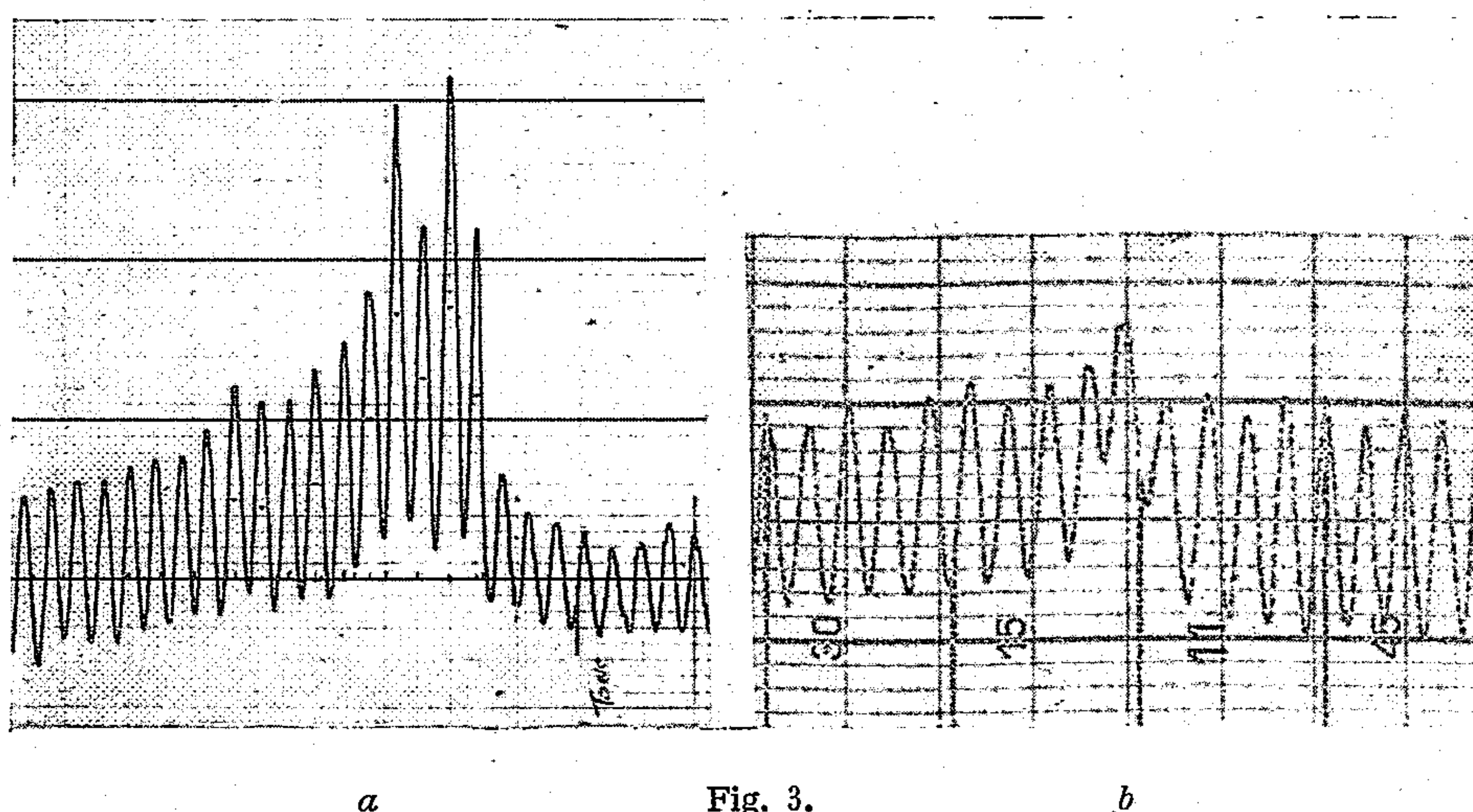


Fig. 2.

N, nombre moyen des sursauts observés par jour; A, amplitude moyenne des franges (exprimée en pourcentage du rayonnement solaire global) observées au voisinage du midi. Les nombres des jours qui entrent dans les moyennes calculées pour chaque point sont indiqués à côté de ceux-ci.

Le résultat de cette comparaison est indiqué figure 2. On voit que la probabilité d'observer des éruptions augmente régulièrement avec l'amplitude des sources étroites et cette relation pourrait être utilisée pour une certaine forme de prévision des éruptions chromosphériques.

Cette relation est encore précisée par un autre genre d'observations effectuées avec le même instrument. Quand un sursaut apparaît sur un enregistrement (*fig.* 3 *a*), il superpose son système de franges aux franges déjà existantes dues à la source localisée; sauf dans des cas très exceptionnels (*fig.* 3 *b*), les deux systèmes de franges sont confondus à la précision des mesures, soit environ une demi-minute d'arc dans les plus mauvaises conditions. Ce résultat ne peut s'expliquer que si le sursaut prend naissance au sein même de la source brillante persistante. Nous n'avons observé des décalages bien nets entre les systèmes de franges de la source et du sursaut que pour les « petits sursauts » ([3]) (*fig.* 3 *b*) qui apparaissent d'ailleurs eux aussi en période de forte activité solaire.



a Fig. 3. *b*

Fig. 3 *a*. — Exemple d'un sursaut dont le système de franges est en phase avec celui de la source pré-existante (cas usuel).

Fig. 3 *b*. — Exemple d'un sursaut dont le système de franges présente un décalage observable par rapport à celui de la source pré-existante. A noter la diminution de l'amplitude des franges pendant le sursaut, au lieu d'une augmentation observée en général.

En définitive, on peut conclure qu'une source persistante est susceptible de devenir un centre actif, siège d'éruptions chromosphériques et de sursauts radioélectriques si elle présente une région brillante et localisée de diamètre inférieur à quelques minutes sur longueur d'ondes centimétriques.

(*) Séance du 5 mai 1958.

([1]) I. Alon, M. R. Kundu, et J. L. Steinberg, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1726.

([2]) J. Arsac, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1955.

([3]) M. R. Kundu, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1957.

([4]) B. Vauquois, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1958.

(*Observatoire de Meudon et Station Radio-Astronomique de Nançay.*)

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Résonance magnétique dans les états atomiques excités optiquement : affinement des raies par la diffusion double de la lumière.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Barrat** et **Jean Brossel**, présentée par M. Francis Perrin.

La méthode de double résonance a été appliquée au niveau 6^3P_1 du mercure grâce à un procédé qui permet d'isoler les photons diffusés deux fois par les atomes de mercure.

Les résultats obtenus confirment la théorie de la diffusion cohérente.

La mesure par diverses méthodes (résonance magnétique ou dépolarisation magnétique) de la durée de vie τ du niveau 6^3P_1 du mercure conduit en réalité à une « durée de cohérence » T plus longue que τ, tendant vers τ aux très basses pressions de vapeur. Nous avons précédemment attribué ce phénomène à la diffusion multiple avec cohérence de phase des photons de résonance optique par les atomes de mercure ([1]). Les arguments avancés en faveur de cette interprétation et les vérifications quantitatives effectuées ([2]) ne laissent place qu'à peu de doute. Nous présentons ci-dessous des expériences qui la confirment à nouveau : nous avons étudié les formes des raies de résonance magnétique dans le cas où tous les photons de résonance optique ont été diffusés deux fois par les atomes soumis à la résonance magnétique.

Appareillage. — Deux cellules cubiques en quartz contenant de la vapeur de mercure naturel sont juxtaposées; la droite joignant leurs centres est perpendiculaire au champ magnétique statique H. Des diaphragmes permettent de n'exciter optiquement que la cellule I, mais de n'observer que la lumière de résonance optique réémise par la cellule II. Les gouttes de mercure des cellules sont thermostatées à des températures t_1 et t_2 assez basses pour que la diffusion multiple dans chaque cellule soit négligeable devant la diffusion simple (t_1 et t_2 <— 20° C); toutefois, les photons observés, issus de la cellule II illuminée par la lumière de résonance de la cellule I, ont été diffusés deux fois. En condensant dans l'air liquide le mercure d'une cellule, l'autre restant à la température t_1 (ou t_2), on s'assure qu'on ne recueille pas de photons diffusés une fois seulement par les atomes de la cellule I, et qu'on n'excite pas directement avec la source lumineuse les atomes de la cellule II.

Résultats théoriques. — Soit B_1 (τ, H_1, $H - H_0$) la forme théorique de la raie de résonance magnétique obtenue pour les isotopes pairs dans le cas de la diffusion simple (τ étant la durée de vie du niveau $1{,}18 \cdot 10^{-7}$ s, H le champ statique, H_0 sa valeur à résonance, H_1 le champ de radiofréquence). B_1 est la forme dite de Majorana-Brossel ([1]). On peut montrer que la forme

de la raie dans le cas de la diffusion double est

$$B_2(\tau, H_1, H-H_0) = \frac{\partial}{\partial \tau}[\tau B_1(\tau, H_1, H-H_0)].$$

Ce résultat est valable si la direction de la droite joignant les deux atomes qui diffusent successivement le même photon a une répartition isotrope dans l'espace, ce qui est pratiquement le cas pour deux cellules très voisines. La largeur des courbes théoriques B_2 pour H_1 très faible correspond à une « durée de cohérence » apparente $T = 1{,}47\,\tau = 1{,}74.10^{-7}$ s. L'amplitude à résonance $B_2(\tau, H_1, 0)$ présente un maximum quand H_1 croît alors que $B_1(\tau, H_1, 0)$ tend vers sa valeur à saturation en croissant constamment.

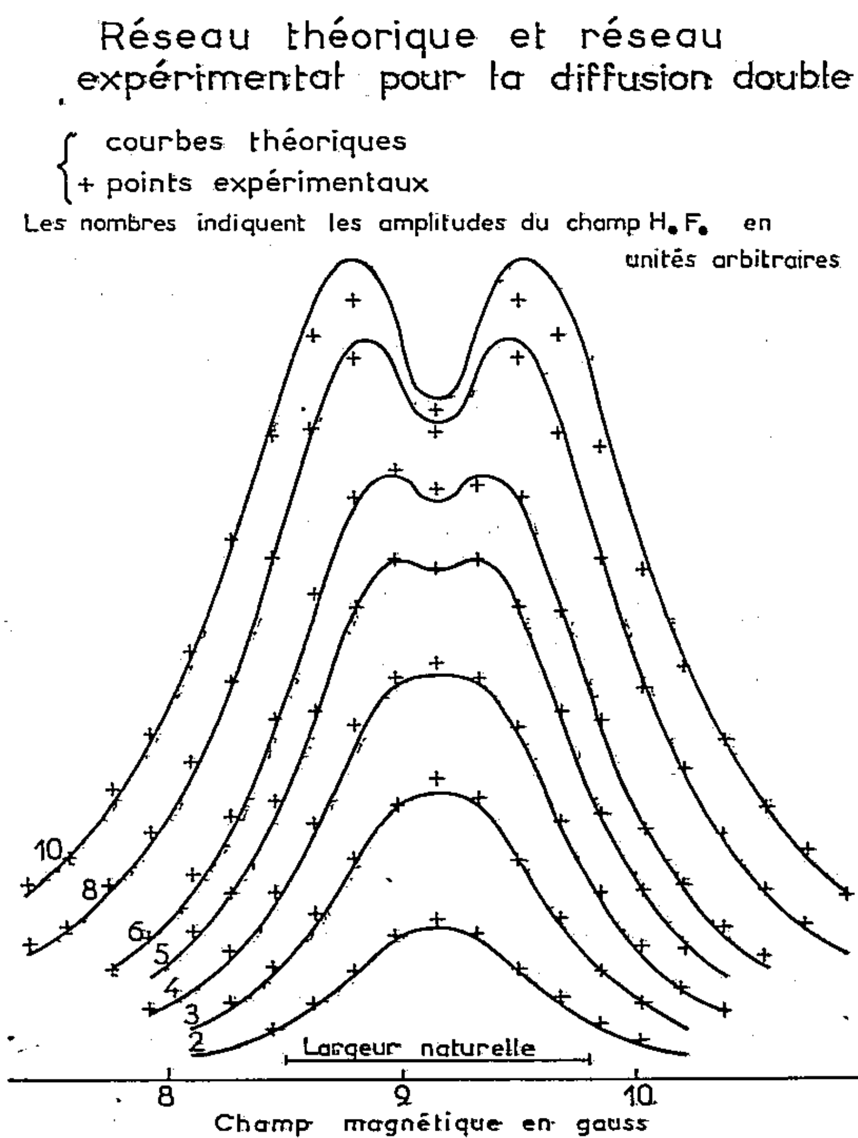


Fig. 1.

Résultats expérimentaux. — Nous avons tracé cinq réseaux expérimentaux de courbes de résonance en diffusion double. L'extrapolation pour H_1 nul des largeurs des courbes de chaque réseau a conduit aux valeurs expérimentales $T_{(s)} \times 10_7 = 1{,}69$; $1{,}70$; $1{,}71$; $1{,}77$; $1{,}73$ (valeur théorique : $1{,}74$). Sur la figure 1, les courbes d'un réseau théorique B_2 sont comparées aux points expérimentaux. H_1 étant mesuré en valeur relative, deux paramètres seulement sont nécessaires pour ajuster le réseau théorique au réseau expérimental (la valeur absolue de H_1 pour une courbe et un coefficient de normalisation de l'ensemble du réseau). L'accord est bon; les

faibles désaccords sont dus sans doute au caractère non parfaitement isotrope de la diffusion double dans notre expérience. La diminution de l'amplitude à résonance quand H_1 devient très grand a été également observée (voir *fig.* 2, courbe I). Les courbes ne peuvent absolument pas être représentées par une formule de type B_1, contrairement à ce qui se passe lorsque tous les ordres de diffusion sont simultanément présents.

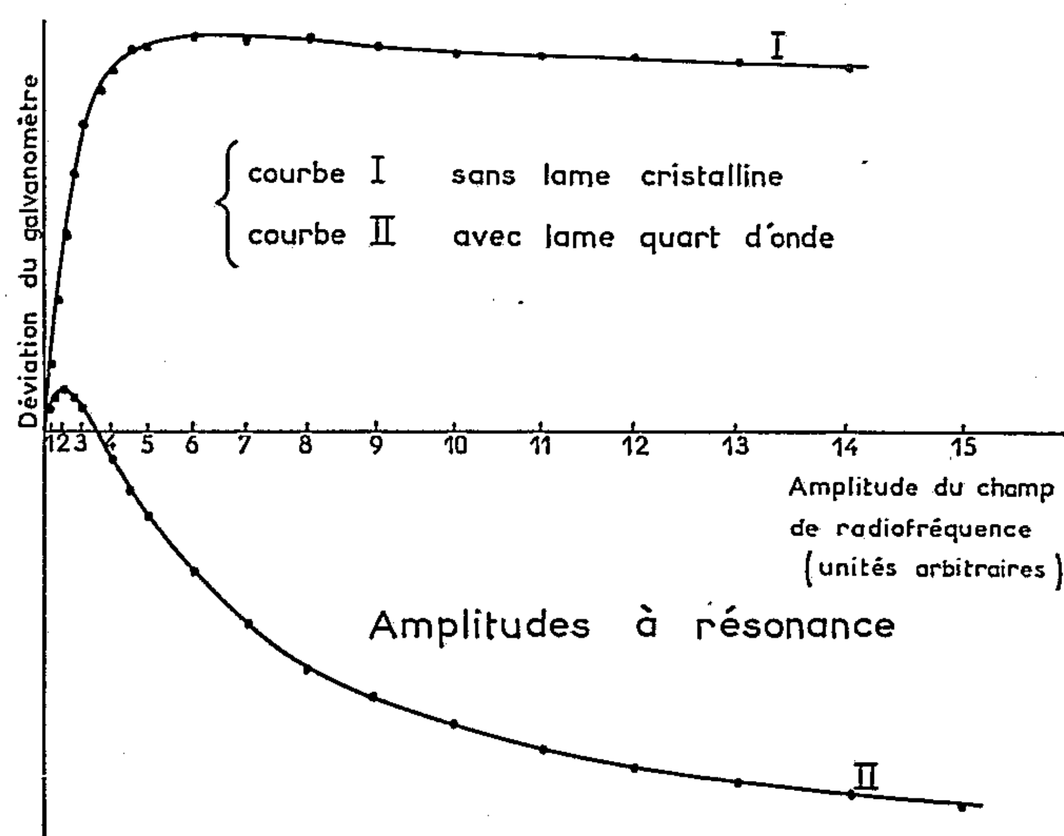


Fig. 2.

Expériences qualitatives sur la cohérence de phase. — L'importance de la cohérence de phase sur la forme des raies de résonance magnétique se manifeste si l'on interpose une lame de quartz cristallin entre les deux cellules. Les rayonnements π et σ émis par la cellule I sont perturbés (en différence de phase et dans leur état de polarisation) de façon différente avant d'exciter les atomes de la cellule II. Les formes des raies de résonance magnétique sont considérablement modifiées. Il est nécessaire pour introduire la lame d'écarter légèrement les deux cellules. Le champ magnétique est alors insuffisamment uniforme sur le volume qu'elles occupent et les raies peuvent devenir nettement dissymétriques. Les expériences ne peuvent être que qualitatives et nous avons opéré avec les deux gouttes de mercure à 0° C. Le signal est ainsi rendu plus grand, mais la diffusion multiple est déjà très appréciable dans chaque cellule. La figure 2 montre la variation avec H_1^2 de l'amplitude à résonance en l'absence de lame cristalline (courbe I) et avec une lame quart d'onde dont les lignes neutres sont orientées à 45° du champ magnétique (courbe II). On remarque le maximum que présente la courbe I (analogue à celui observé à basse température) et le changement du signe de l'amplitude à résonance dans le deuxième cas. La forme de raie elle-même est complètement changée dans ce dernier cas.

(*) Séance du 5 mai 1958.
(1) M.-A. GUIOCHON, J.-E. BLAMONT et J. BROSSEL, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1859; *J. Phys. Rad.*, 18, 1957, p. 99.
(2) J.-P. BARRAT, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2785; F. BOUTRON, J.-P. BARRAT et J. BROSSEL, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2250.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *La température minimum d'explosion des hydrocarbures saturés ayant des carbones primaires et secondaires dans leur molécule.* Note de M. **MICHEL LUCQUIN**, présentée par M. Paul Pascal.

La détermination des températures minimum d'explosion des hydrocarbures saturés, dans des conditions précises, permet d'obtenir des renseignements intéressants sur la réactivité des différents atomes de carbone vis-à-vis de l'oxygène.

Différentes études sur la morphologie des explosions de basse température des hydrocarbures saturés nous ont amené à nous préoccuper plus spécialement de leur limite extrême de basse température, c'est-à-dire la température au-dessous de laquelle il ne peut y avoir d'explosion sous quelque forme que ce soit.

La limite extrême des explosions de basse température qui est en fait celle des flammes froides, varie d'abord d'une manière importante avec l'augmentation de la pression, puis cette variation diminue considérablement. Dans le cas du pentane, par exemple, aucune variation n'est détectable entre les pressions de 30 et de 50 cm de mercure. Mais ceci dépend de la nature de l'hydrocarbure.

Cette température limite varie surtout, pour des raisons thermiques, avec les dimensions du réacteur. Nous avons aussi montré que la concentration n'a souvent pas d'influence si on la choisit au voisinage de 50 %.

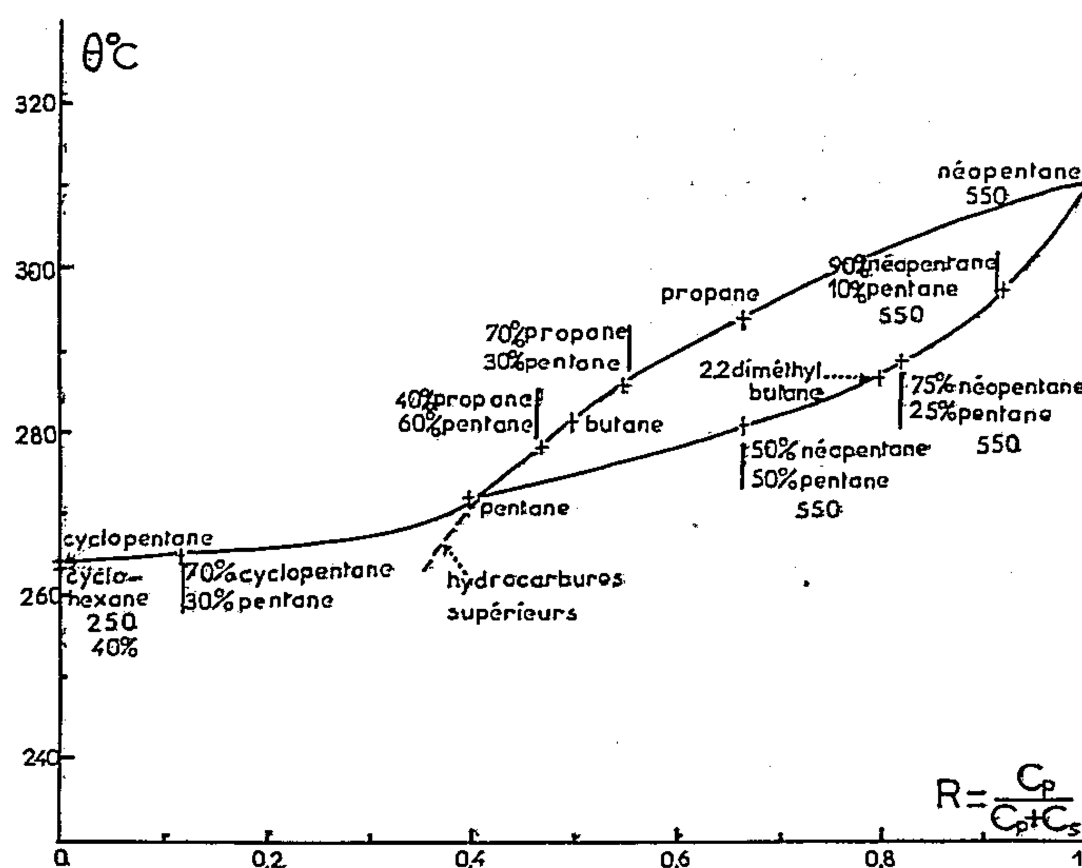
Il n'est donc pas question de caractériser d'une manière absolue un combustible par sa température d'explosion. Toutes les comparaisons ne peuvent être effectuées que dans des réacteurs identiques. Les valeurs obtenues ne sont alors que relatives. Nous avons pour ce faire, fixé la concentration à 50 % et pour plus de garantie, bien que cela ne soit pas toujours nécessaire, la pression de détermination de la température limite à 400 mm Hg. Notre réacteur cylindrique en pyrex a les dimensions suivantes : longueur 100 mm, diamètre 22 mm.

Pensant avoir affaire à un paramètre fondamental nous nous sommes efforcé d'examiner comment varie la température d'explosion en fonction du rapport (R) du nombre des carbones primaires à celui des carbones primaires et secondaires. On voit immédiatement sur notre diagramme ci-après que la température d'explosion (en ordonnées) ne dépend pas

uniquement de ce rapport puisque pour une même abscisse on peut obtenir deux ou plusieurs températures différentes.

Nous examinerons les résultats représentés sur ce diagramme. (Quand l'hydrocarbure n'est suivi d'aucun chiffre cela signifie que l'expérience est faite à la pression de 400 mm et à la concentration de 50 %. Dans le cas contraire la pression, est indiquée en millimètre et la concentration en pour-cent.)

La température minimum d'explosion semble ne pas varier en passant du cyclopentane au cyclohexane qui n'a pu, à cause de sa faible tension de vapeur, être mesuré qu'à la pression de 250 mm et la concentration de 40 %. Une détermination à une pression plus élevée aurait peut-être légèrement abaissé cette température qui est de l'ordre de 265°. Ces deux corps ont un rapport (R) égal à zéro.



A l'autre extrémité du diagramme nous avons représenté le néopentane, son rapport (R) est en effet égal à un. Nous avons, pour ce composé, effectué la mesure à la pression de 550 mm dans une région où la variation de la température avec la pression est assez faible. Il est remarquable de constater que la température observée (310°) s'accorde à peu près avec celle de l'éthane étudié par Knox et Norrish [1]. Ces auteurs ont en effet obtenu à des pressions plus élevées une température de 300° dans un réacteur de 500 cm³. Un réacteur plus petit aurait relevé cette limite et l'aurait par conséquent rapprochée de celle du néopentane. Il semble donc que les températures de 265 et 310° peuvent caractériser approximativement dans nos conditions expérimentales, les hydrocarbures ne possédant, d'une part, que des carbones secondaires (tout au moins si le cycle est assez grand), d'autre part, des carbones primaires.

On pourrait, *a priori*, penser que tous autres hydrocarbures saturés auraient une température minimum d'explosion comprise à l'intérieur de cet intervalle de 45° et l'on observe sur notre diagramme qu'il en est bien ainsi pour le propane, le butane et le pentane. Il est alors possible de faire passer par ces cinq points une courbe unique que nous avons représentée. Des essais préliminaires sur l'hexane nous ont obligé de constater que cette courbe se poursuit vers les basses températures suivant la ligne pointillée et non en direction du cyclopentane.

Notre manière de représenter les hydrocarbures par le rapport R nous permet d'envisager leurs mélanges. Les points représentatifs des mélanges 70 % cyclopentane-30 % de pentane, 40 % de propane-60 % de pentane, 70 % de propane-30 % de pentane, se trouvent effectivement à peu près sur cette même courbe.

Mais malgré ces résultats intéressants l'hypothèse initiale doit être partiellement abandonnée par suite des observations suivantes.

Le 2.2-diméthylbutane n'a pas une température d'explosion de 302° comme on aurait pu le penser *a priori*, mais de 287°. Les mélanges de néopentane et de pentane ne sont pas non plus ce qu'on aurait pu prévoir (courbe inférieure). On constate, et ceci est probablement tout à fait fortuit, que le point représentatif du 2.2-diméthylbutane se trouve sur la même courbe que celle du mélange néopentane-pentane. Il est alors facile de prévoir que les points représentatifs des mélanges de butane ou de propane avec le néopentane doivent se trouver à l'intérieur du fuseau formé par les deux courbes et que ceux avec l'hexane et les hydrocarbures supérieurs à des températures inférieures à ce fuseau.

De ces expériences on peut déduire un certain nombre de considérations intéressantes.

Le rapport (R), s'il est important, n'est pas le seul paramètre structural à intervenir.

La partie de la réactivité des carbones primaires liée aux températures d'explosion varie peu avec la structure de la molécule, si l'on se réfère au rapprochement entre le néopentane et l'éthane. Il n'en est pas de même pour les carbones secondaires contenus dans des molécules linéaires. La réactivité de ces carbones est d'autant plus grande que la chaîne est plus longue (ceci a d'ailleurs été observé par d'autres méthodes). C'est ainsi que le carbone secondaire du propane ne joue absolument pas le même rôle que les carbones secondaires du pentane dans le mélange 50 % de pentane-50 % de néopentane où le rapport (R) est pourtant le même et égal à 0,66.

Enfin le comportement du 2.2-diméthylbutane, avec sa température d'explosion relativement basse, ne peut être attribué qu'à la réactivité importante du seul carbone secondaire de sa molécuel. Cette réactivité est

comparable, d'après nos résultats, à celle de la moyenne des carbones secondaires du pentane. Elle est donc renforcée considérablement par la proximité des ramifications de la molécule. Il s'agit probablement d'un effet inductif des substituants CH_3 qui facilite l'attaque du carbone secondaire par l'oxygène. La réactivité toute relative de ce carbone ne doit d'ailleurs pas nous faire oublier que l'ensemble de la molécule est, par suite de l'accumulation des groupements CH_3, moins réactif que le butane et *a fortiori* que son isomère l'hexane.

(1) Knox et Norrish, *Trans. Faraday Soc.*, 50, 1954, p. 928.

(Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences de Paris.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Contribution à l'étude du mécanisme de la corrosion du magnésium et d'un de ses alliages.* Note de M. **Guy Bronoel**, présentée par M. Eugène Darmois.

On étudie les courbes potentiel/pH pour des électrodes de magnésium de haute pureté et de GA_3Z_1 immergées dans des solutions d'acide chlorhydrique. Des essais sont effectués en fonction de la concentration initiale des solutions, à différentes températures, en présence d'air et sous atmosphère. Les positions relatives des courbes sans agitation et avec agitation ainsi que des observations micrographiques et radiocristallographiques permettent de déterminer le domaine de validité de la théorie générale de la corrosion (1).

Des travaux récents sur le mécanisme de l'électrolyse font ressortir l'intérêt du tracé des diagrammes potentiel/pH. Il a donc paru nécessaire de suivre, en fonction du temps, l'évolution du potentiel d'une électrode plongeant dans une solution corrosive d'une part et celle du pH de cette solution d'autre part.

— Les métaux étudiés étaient le magnésium de haute pureté et l'alliage GA_3Z_1 de composition moyenne : aluminium, 3 %; zinc, 1 %; fer, 0,02 %; 0,016 %; 0,012 %; 0,0006 %;

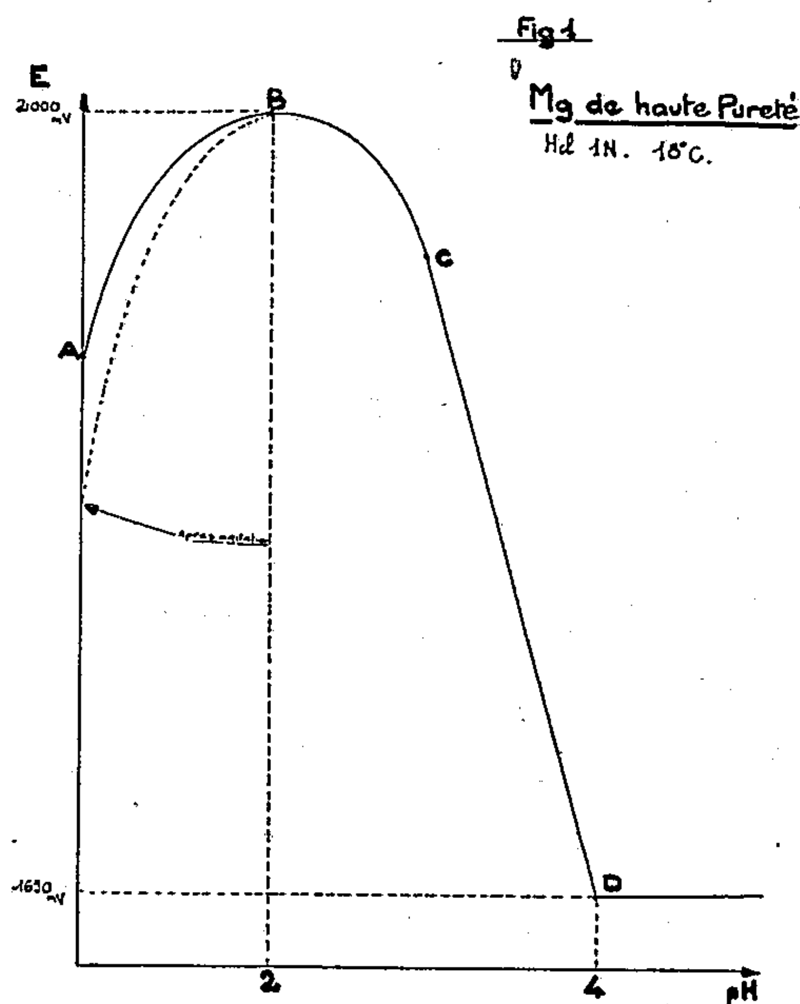
— Les solutions utilisées étaient de l'acide chlorhydrique aux concentrations N, 01 N, 0,05 N, 0,01 N;

— Des essais furent effectués à 20, 30, 40 et 50° C en présence d'air et parallèlement après dégazage sous atmosphère d'azote;

— Des mesures comparatives furent faites sans agitation et après agitation violente de la solution particulièrement dans la région contiguë à l'électrode.

Les résultats obtenus sont les suivants :

Magnésium de haute pureté. — L'examen de la courbe (*fig.* 1) révèle l'existence de quatre domaines.



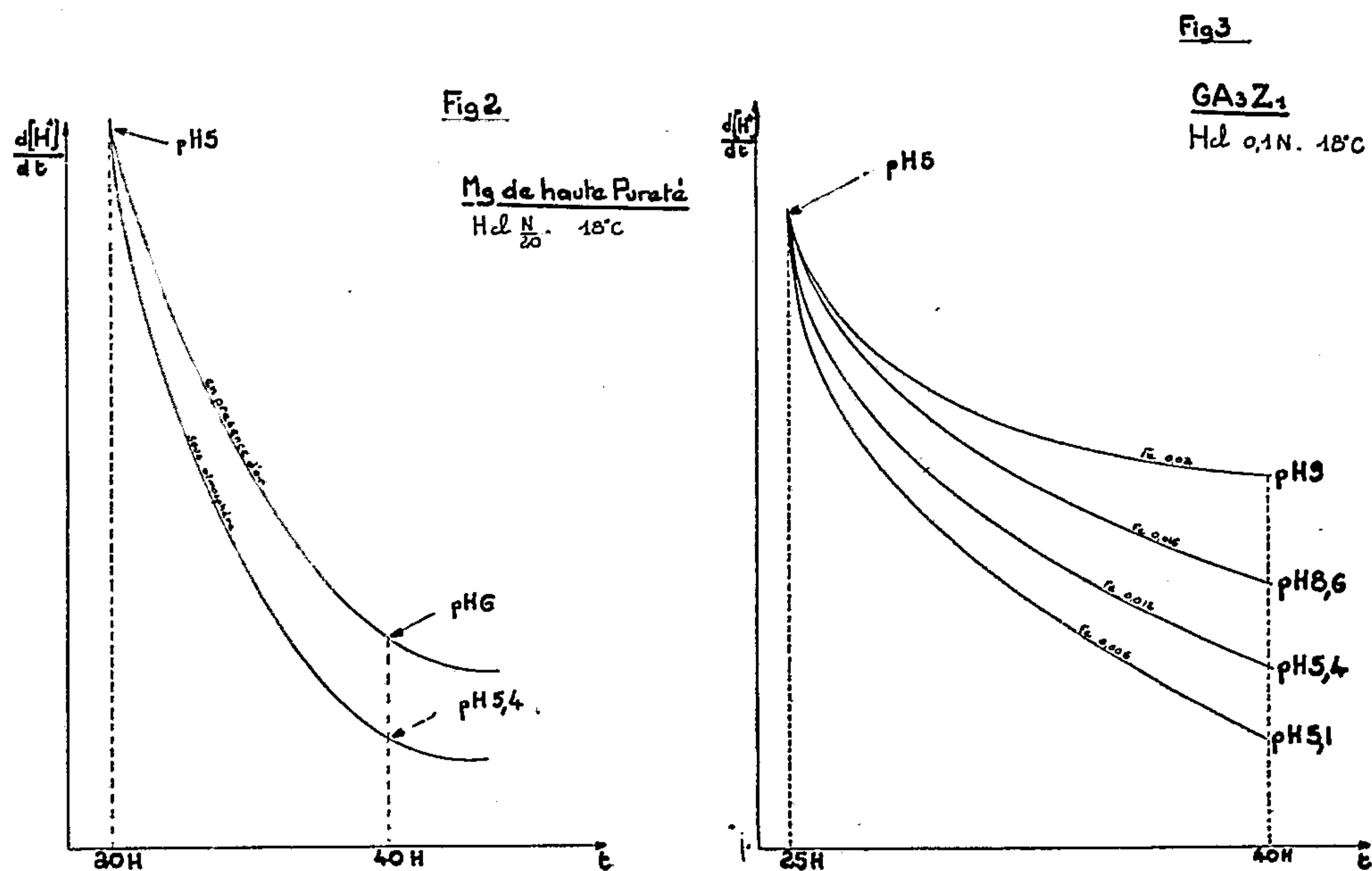
1° A, B. : Le potentiel croît. Le dégagement d'hydrogène est visuellement très abondant. Les courbes sans agitation et avec agitation sont nettement différenciées au début de l'attaque et se confondent au maximum B. Une simple polarisation de l'électrode par formation d'une gaine gazeuse conduirait à des courbes sans agitation situées en dessous des courbes avec agitation. On peut donc supposer que ce domaine correspond à une adsorption d'hydrogène par le magnésium. Le potentiel mesuré est alors celui d'une électrode à hydrogène, le magnésium n'entrant pas directement en réaction.

2° En B pour des valeurs du pH peu différentes de 2, l'observation micrographique à faible grossissement nous permet de déceler sur la surface de l'électrode l'apparition de germes que l'analyse radiocristallographique révèle comme étant de l'hydroxyde de magnésium [$Mg(OH)_2$]. Cette précipitation doit alors limiter le phénomène d'adsorption de l'hydrogène. Le pH de formation de cette magnésie est variable avec la concentration initiale de l'acide. On peut donc penser que la réaction d'hydrolyse du chlorure de magnésium (Cl_2Mg) ne peut se produire, dans la région contiguë à l'électrode, que pour une concentration minimum en ions Mg^{++}. Le potentiel mesuré serait alors celui du magnésium.

3° En C toute la surface de l'électrode est recouverte d'hydroxyde de magnésium [$Mg(OH)_2$]. On peut donc supposer que la porosité du film

formé étant très grande, l'attaque se poursuit sur une surface active de magnésium sensiblement constante. Le potentiel varie alors pendant un certain temps, linéairement avec le pH.

4° A partir du point D l'observation micrographique révèle une croissance de l'épaisseur de la couche; le cheminement direct des ions dans celle-ci et, par suite, le processus d'attaque est considérablement ralenti par la diffusion, le potentiel devient alors constant.



Le tracé des courbes $pH = f(t)$ permet la construction des diagrammes $d(H^+)/dt = g(t)$. Cette dernière fonction exprime la cinétique de l'attaque. Ainsi on a pu mettre en évidence l'influence de la température et de la présence d'oxygène sur la vitesse de corrosion du magnésium de haute pureté. La figure 2 montre que l'influence de l'oxygène nulle ou quelquefois inhibitrice (en favorisant la formation de films protecteurs) en milieu acide, devient fortement accélératrice en milieu neutre.

Des essais analogues effectués sur l'alliage GA_3Z_1 ont permis de tracer comme pour le magnésium les courbes potentiel/pH. Mais la structure des films formés sur l'électrode dès son immersion est encore plus complexe. Ceux-ci sont probablement constitués d'un mélange d'hydroxyde de zinc et d'aluminium. Comme pour le magnésium de haute pureté la courbe $E = f(pH)$ comprend un domaine linéaire qui correspond d'ailleurs à un domaine de croissance d'une couche essentiellement constituée de magnésie ainsi que le précisèrent des examens radiocristallographiques.

La vitesse de corrosion de l'alliage liée à l'existence de piles locales for-

mées de constituants hors solution, est considérablement plus importante que pour l'attaque du magnésium de haute pureté. L'influence de très faibles teneurs en fer sur la cinétique de l'attaque, phénomène déjà signalé par Hanawalt et ses élèves en opérant par d'autres méthodes, a été nettement mis en évidence par l'étude des courbes :

$$\frac{d(H^+)}{d(t)} = g(t) \quad (fig.\ 3).$$

(1) AUDUBERT, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1448; POURBAIX, *Colloque de thermodynamique; Intern. Un. Pure and applied Phys.*, Bruxelles, 1948.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Utilisation du brome en métallographie électronique.* Note (*) de MM. **Guy Henry**, **Jean Plateau** et **Jean Philibert**, présentée par M. Georges Chaudron.

Utilisation, conjointement avec les répliques directes au carbone, du brome comme agent de dissolution de la matrice des alliages ferreux, pour la préparation des objets en métallographie électronique; décollage des répliques; méthodes diverses d'extraction, d'identification et d'analyse des précipités et inclusions.

Nous avons utilisé le brome, en solution à 10 % dans l'alcool éthylique, pour décoller des répliques directes au carbone et pour extraire, soit dans la réplique, soit sur un film de carbone, les précipités et les inclusions.

Décollage des répliques directes au carbone. — Si la surface à examiner présente un relief accentué (surface fortement attaquée et surtout surface de rupture) les méthodes usuelles, dans lesquelles le métal est dissous électrolytiquement, ne permettent de récupérer que des lambeaux de répliques au carbone — du moins si celles-ci sont assez minces pour fournir des images présentant une bonne résolution. Au contraire, dans une solution alcoolique de brome à 10 %, il est possible de récupérer des répliques fines étendues. En particulier, nous décollons couramment des répliques couvrant la totalité de la surface de rupture d'éprouvettes de traction de plusieurs millimètres de diamètre : il est alors certain que les zones examinées sont représentatives de l'ensemble de l'éprouvette. Au contraire, la récupération de lambeaux peut conduire à une sélection dans les zones obscures, donc à des observations erronées. La figure 1 provient de la surface de rupture à — 196° C d'une éprouvette de traction d'un acier à 0,05 % de carbone. Cette figure montre, côte à côte, des zones de rupture intergranulaire et des zones de rupture par clivage, image que nous n'avons pas obtenue à partir de répliques décollées électrolytiquement, parce que, sans doute, la réplique se déchirait toujours à la limite des différentes zones.

En général, lors du décollage électrolytique, pratiqué habituellement, les répliques se déchirent le long d'arêtes aiguës de l'échantillon : ce sont

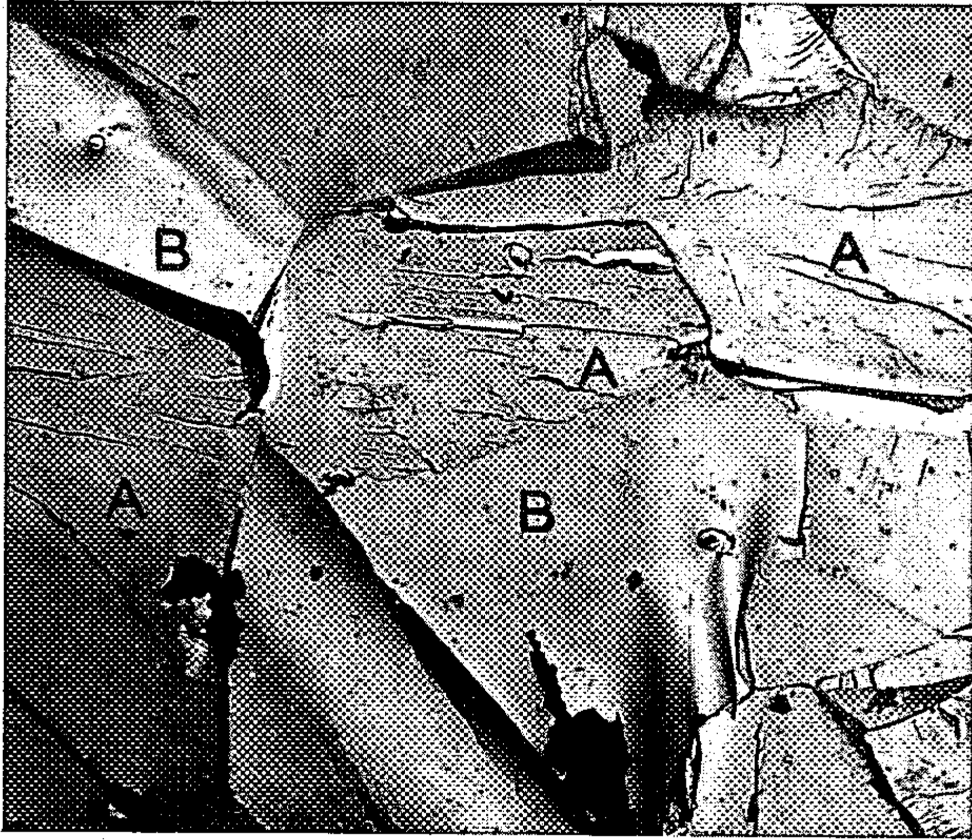
naturellement des zones faibles; mais elles sont en outre affaiblies, probablement, par une élévation de la densité de courant sur les arêtes en relief (effet de pointe). Les résultats plus satisfaisants obtenus avec le brome peuvent s'expliquer par l'absence de cet effet de pointe.

D'autre part, il semble que le brome ait un domaine d'application beaucoup plus étendu que les bains électrolytiques, dont chacun ne donne le plus souvent des résultats satisfaisants que pour un acier de composition déterminée. Enfin, les répliques décollées dans le brome sont toujours plus propres que celles qui sont décollées électrolytiquement. En revanche, le décollage dans le brome est sensiblement plus long.

Répliques avec extraction. — Dans le cas où le métal étudié contient des précipités insolubles dans le brome (1), celui-ci permet le plus souvent de les extraire et de les récupérer sur un film de carbone préalablement déposé par évaporation à la surface du métal poli. Si, avant le dépôt du film, la surface de l'échantillon a été attaquée, les précipités sont maintenus en position dans le film. Celui-ci se décolle dès que les précipités qui y sont enchâssés sont libérés de la matrice; leur densité dans la réplique est voisine de celle que donnerait une micrographie normale (sans extraction), à la condition que l'échantillon ne contienne pas de précipités de dimensions nettement différentes.

Nous avons appliqué cette méthode à l'extraction des carbures de la sorbite d'un acier auto-trempant au nickel-chrome (*fig.* 2) pour laquelle les méthodes usuelles de répliques avec extraction n'avaient pas permis d'obtenir de résultat satisfaisant.

Extraction sur un film de carbone d'une quantité d'inclusions suffisante pour l'identification. — Dans d'autres cas, il est souhaitable d'obtenir sur la pellicule de carbone une densité de particules plus élevée que celle qu'on observe en surface sur l'échantillon : c'est ce qui se produit en particulier si l'on désire étudier les inclusions du métal. Une densité de ces inclusions relativement élevée sur la pellicule pourra permettre non seulement d'examiner leurs dimensions et leurs formes, mais aussi de disposer d'un nombre de cristaux et d'un volume de matière suffisants pour l'identification (*voir* plus bas). La méthode utilisée dans ce cas consiste à *préparer une lame mince du métal* à étudier, d'abord par polissage mécanique, puis par polissage électrolytique. Un film de carbone est déposé sur la lame mince qui est ensuite disposée horizontalement, la face couverte de carbone tournée vers le bas, dans un récipient contenant du brome qui dissout tout le métal. Cette méthode nous a permis d'extraire les inclusions de divers aciers mi-durs (*fig.* 3 et 4). Pour éliminer la cémentite, nous avons dû décarburer les lames minces avant dissolution dans le brome. La même méthode permet d'ailleurs d'observer des précipités intracristallins très fins, si l'épaisseur de la lame mince est faible (*fig.* 5).



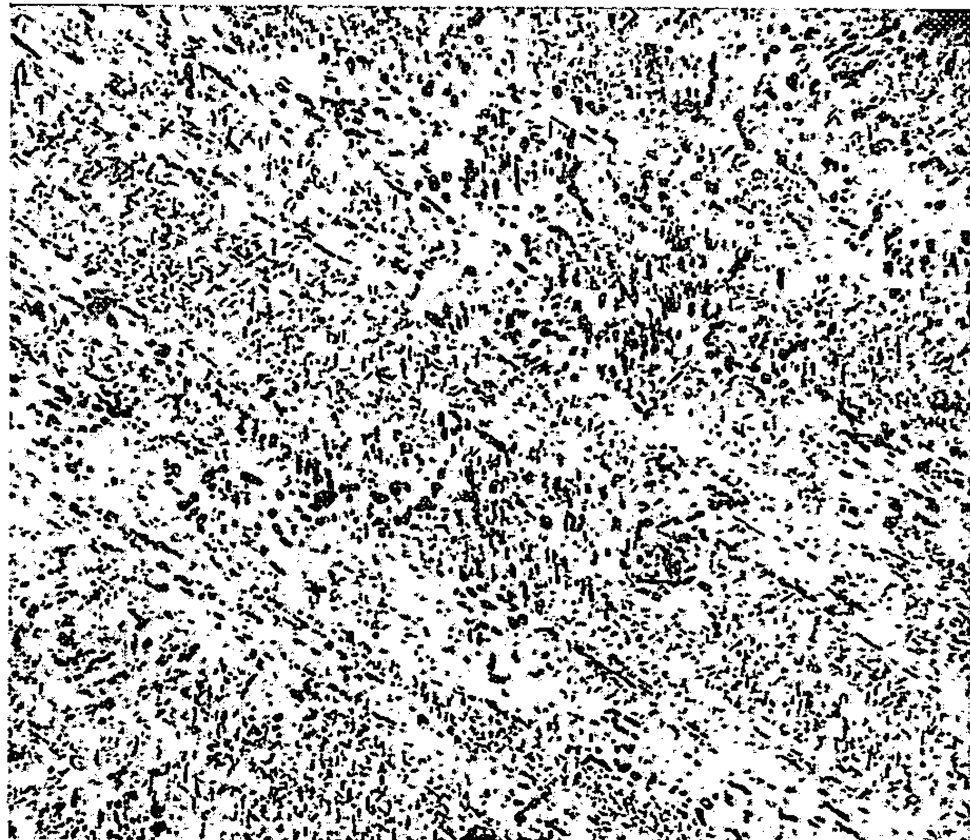
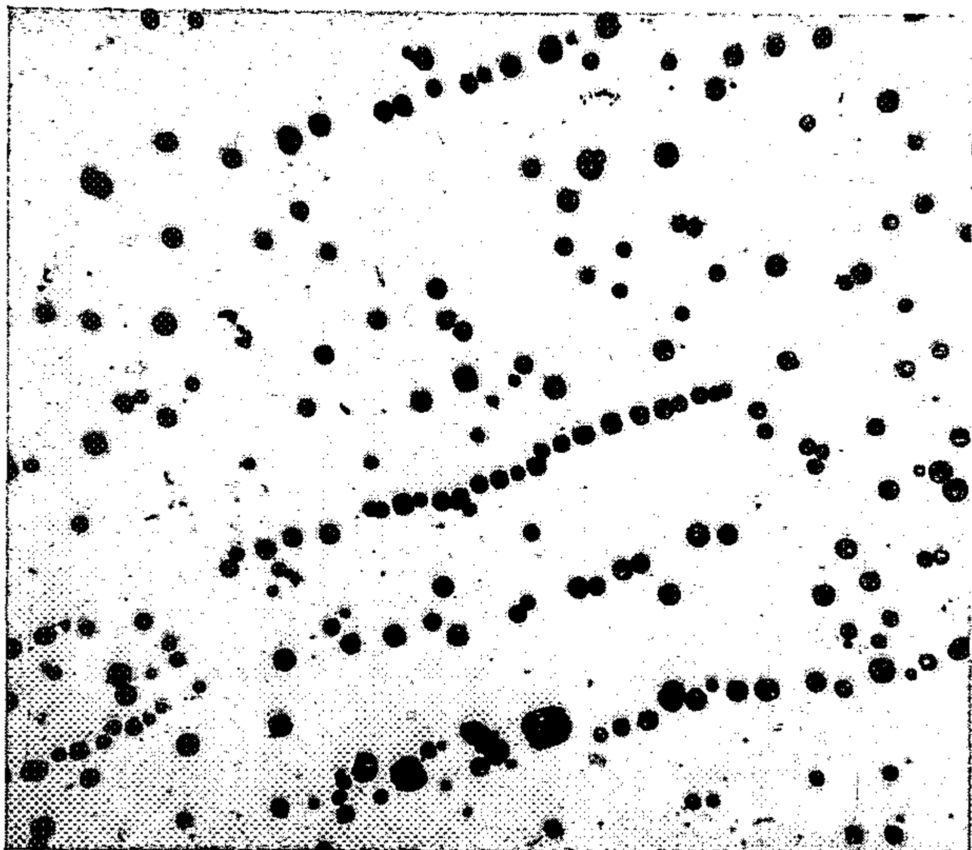


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1 (× 4 000). — Acier extra-doux. Rupture par traction à — 196° C. Microfractographie.
A. Zones de clivage. B. Zones intergranulaires.

Fig. 2 (× 4000). — Acier à 0,36 % C, 3,2 % Ni, 0,9 % Cr. Trempe huile à partir de 850° C, revenu 30 mn à 650° C.
Réplique au carbone décollée dans le brome.



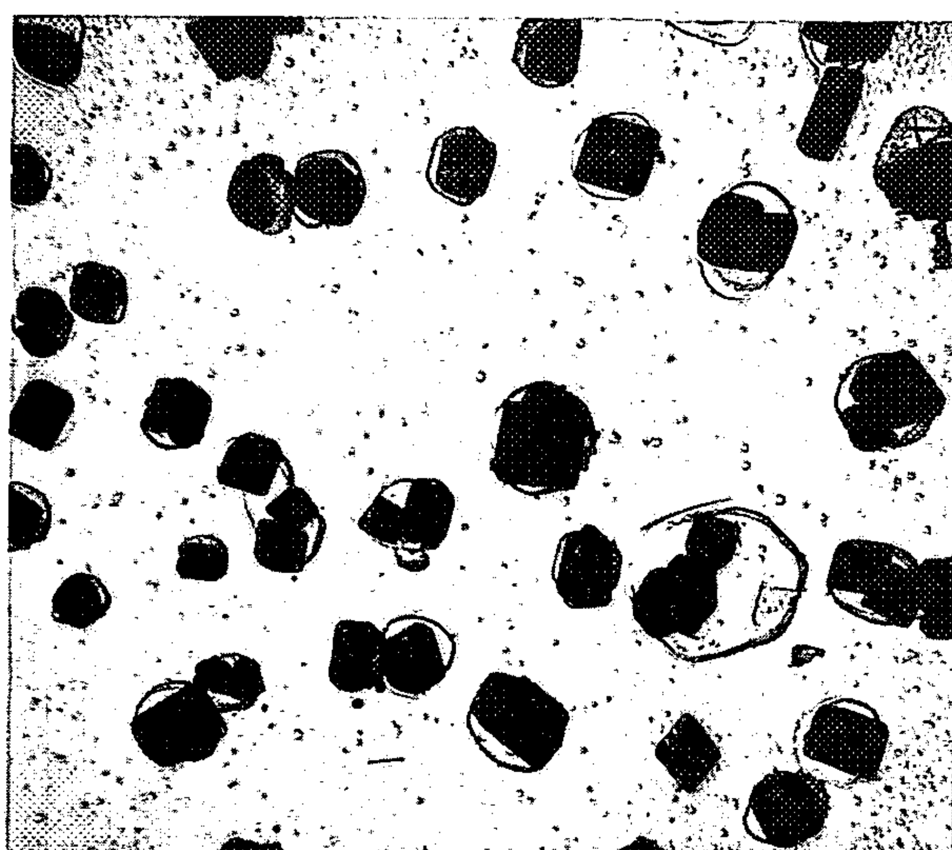


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3 (× 3 000). — Acier mi-dur. Lame mince dissoute dans le brome après décarburation. Inclusions.

Fig. 4 (× 15 000). — Acier à 0,36 % C, 3,2 % Ni, 0,9 % Cr Lame mince dissoute dans le brome après décarburation. Inclusions.

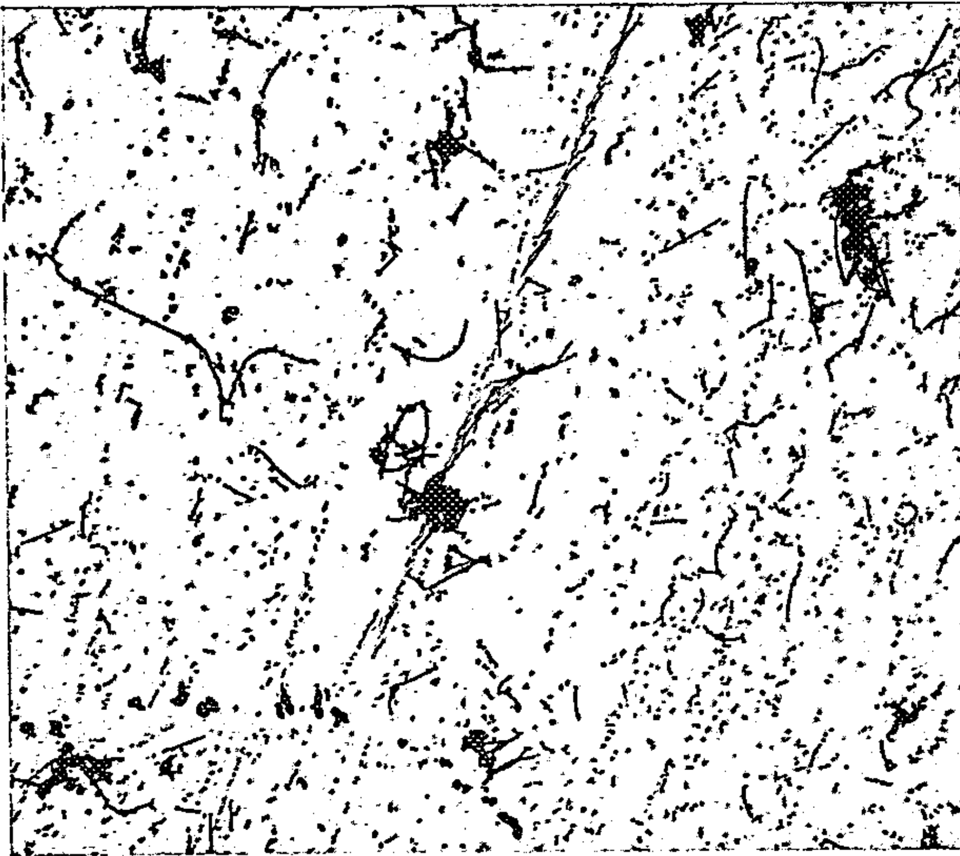


Fig. 5.



Fig. 6.

Fig. 5 (× 4 000). — Acier à 0,56 % Ti, 17,2 % Cr, 12,8 % Ni. Trempé à l'eau à partir de 1250°C, revenu 4 h à 900°C. Lame mince dissoute dans le brome. Carbure TiC.

Fig. 6 (× 3 000). — Alliage 80-20 à 0,02 % C. Trempé à partir de 1080°C, revenu 16 h à 710°C. Lame mince dissoute dans le brome. Carbure $M_{23}C_6$.

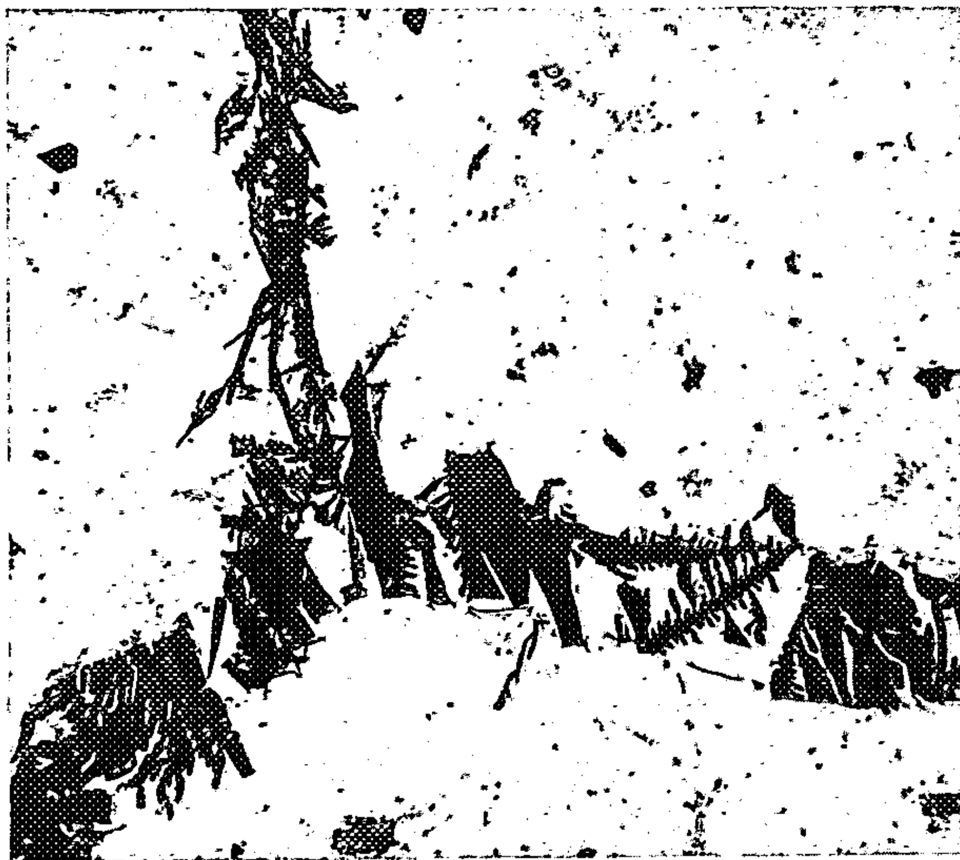


Fig. 7.



Fig. 8.

Fig. 7 (× 3 000).

Fig. 8 (× 15 000).

Fig. 7 et 8. — Acier 18-8 à 0,055 % C. Revenu 1 h à 750°C. Lame mince dissoute dans le brome. Carbure $M_{23}C_6$.

Examen des films ou précipités intergranulaires. — Dans le cas de films intergranulaires plus ou moins continus, la préparation d'une lame métallique dont l'épaisseur est inférieure au dixième de la dimension du grain permet, en appliquant la méthode précédente, d'obtenir des images satisfaisantes du film intergranulaire. Les figures 6 à 8 montrent des exemples des résultats obtenus par cette méthode dans le cas de deux alliages inoxydables : un acier contenant 18 % de chrome, 8 % de nickel et 0,05 % de carbone, ayant subi un revenu de 1 h à 750° C, et un alliage contenant 80 % de nickel, 20 % de chrome et 0,02 % de carbone, ayant subi une trempe à partir de 1080° C et un revenu à 710° C.

Identification des précipités et inclusions extraits dans la réplique. — S'ils sont suffisamment fins, les précipités et les inclusions recueillis sur le film de carbone peuvent être identifiés par *diffraction électronique.* C'est ainsi que nous avons pu montrer que les précipités visibles sur la figure 5 sont constitués par du carbure de titane TiC et que ceux des figures 6 à 8 sont constitués par du carbure $M_{23}C_6$.

S'ils sont plus massifs et en nombre suffisant sur la pellicule, nous pensons que l'on pourrait les identifier par *diffraction des rayons X*, à la condition d'utiliser un pinceau incident de diamètre inférieur à la dimension des mailles de la grille qui supporte le film de carbone. Enfin, nous avons pu faire l'analyse élémentaire de certains des éléments des précipités extraits, au moyen du *microanalyseur à sonde électronique* de Castaing. En effet, les précipités trop fins pour être analysés *in situ* peuvent être avantageusement étudiés sur les répliques pour deux raisons : d'une part, la quantité de précipités peut être plus grande que sur une section polie, d'autre part, l'effet perturbateur de la matrice est supprimé. Le seul inconvénient réside dans la faible intensité de l'émission X, l'épaisseur des précipités pouvant être inférieure à la pénétration des électrons, et leur diamètre à celui de la sonde. Par ailleurs, on peut repérer grossièrement les précipités en observant sur un écran fluorescent leur projection agrandie dans le faisceau électronique divergent, ce qui permet d'effectuer l'analyse et la micrographie électronique de la même plage. Nous avons mesuré ainsi les rapports de concentration [Cr]/[Fe] et [Cr]/[Ni] dans les carbures du type $M_{23}C_6$ des échantillons cités plus haut. Dans l'alliage 80-20, nous avons trouvé un rapport [Cr]/[Ni] égal à 13. Dans l'acier 18-8, le rapport [Cr]/[Fe] est égal à 2, et le carbure $M_{23}C_6$ contient aussi quelques traces de nickel ([Cr]/[Ni] voisin de 28). Tous ces rapports sont donnés après correction des effets de l'absorption et de la fluorescence du rayonnement X dans le précipité lui-même.

(*) Séance du 21 avril 1958.

(1) De ce point de vue, il faut distinguer entre brome anhydre et brome hydraté. Certains

précipités, comme le nitrure d'aluminium, sont en effet insolubles dans le premier, mais solubles dans le second.

[*Département Physique de l'Institut de Recherches de la Sidérurgie* (*IRSID*).]

MÉTALLOGRAPHIE. — *Appareil de mesure du frottement intérieur d'éprouvettes rigides*. Note de M. **Gaston Collette**, présentée par M. Pierre Chevenard.

Un appareil a été construit qui permet de mesurer au voisinage de la température ambiante le coefficient de frottement intérieur d'éprouvettes en forme de lames, soumises à des contraintes alternées de fréquence faible. La limite de solubilité de l'azote dans la ferrite à 100°C a été déterminée à l'aide de cet appareil.

Description de l'appareil. — L'appareil (*fig.* 1) se compose d'un fil de torsion en alliage nickel-chrome du type 80/20 de 1,5 mm de diamètre et de 440 mm de longueur totale, disposé verticalement et fixé par son extrémité supérieure A à un bâti rigide en duralumin. En un point C situé légèrement en dessous du milieu du fil est serrée une pince portant une tige de duralumin disposée horizontalement et sur laquelle sont fixées symétriquement par rapport à l'axe du fil deux masselottes identiques en laiton. Le moment d'inertie de ce système est variable à volonté dans de larges limites. La pince porte en outre un miroir concave qui permet de mesurer l'amplitude des oscillations par la méthode de Poggendorf. L'extrémité inférieure B du fil est fixée à un noyau N portant deux mâchoires entre lesquelles est pincée l'extrémité supérieure A_1 de l'éprouvette. L'extrémité inférieure B_1 de l'éprouvette est fixée au bâti. Le noyau N peut être relié rigidement au bâti ou être désolidarisé de celui-ci. L'axe de l'éprouvette est disposé selon l'axe du fil. Les éprouvettes utilisées avaient les dimensions suivantes : $120 \times 11 \times 0,7$ mm. Ces cotes ne sont toutefois pas impératives et peuvent subir de larges variations.

Un four peut être disposé autour de l'éprouvette de façon à pouvoir opérer à diverses températures.

Conduite des expériences. — On mesure la période d'oscillations T_0 de la partie supérieure l_1 du fil de torsion. La lame étant ensuite réglée et fixée, on fixe le noyau N au bâti; on mesure la période T_1 et le décrément δ_f des oscillations du fil ainsi pincé à ses deux extrémités. On désolidarise ensuite le noyau N du bâti et l'on mesure la période T_2 et le décrément δ_{f+1} des oscillations du système fil-lame.

En évaluant l'énergie maximum de déformation emmagasinée dans les deux parties l_1 et l_2 du fil et dans la lame, ainsi que la perte d'énergie dans chacune des parties du système après chaque oscillation nous avons pu, en utilisant les paramètres précédemment définis, calculer le décrément δ_1 des oscillations forcées de la lame.

La théorie conduit à la formule

$$e^{-2\delta_l} = K e^{-2\delta_{f+l}} - (K-1) e^{-2\delta_f}, \tag{1}$$

avec

$$K = \frac{1}{\left(\frac{T_0}{T_2}\right)^2 - 1} + \frac{1}{1 - \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^2}.$$

On remarque immédiatement que dans la formule (1) les dimensions géométriques du fil et en particulier de la lame n'apparaissent pas; donc, le décrément δ_1 ainsi calculé doit être indépendant de la forme de la lame.

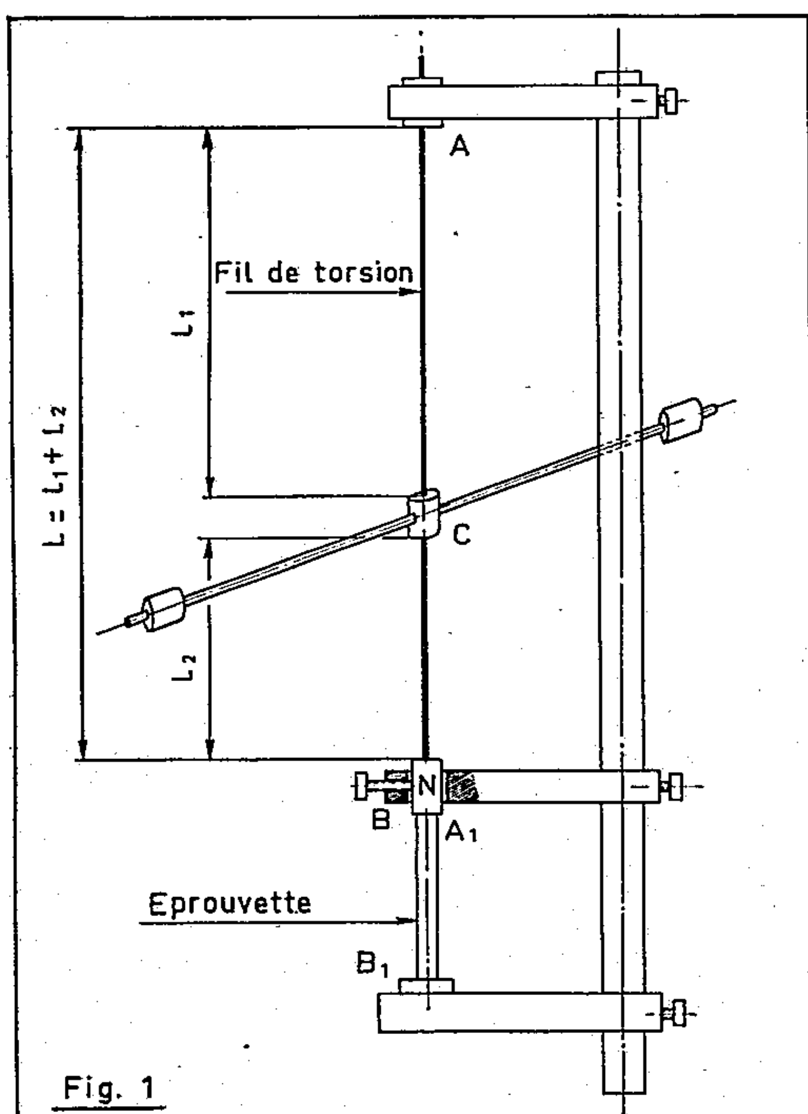


Fig. 1

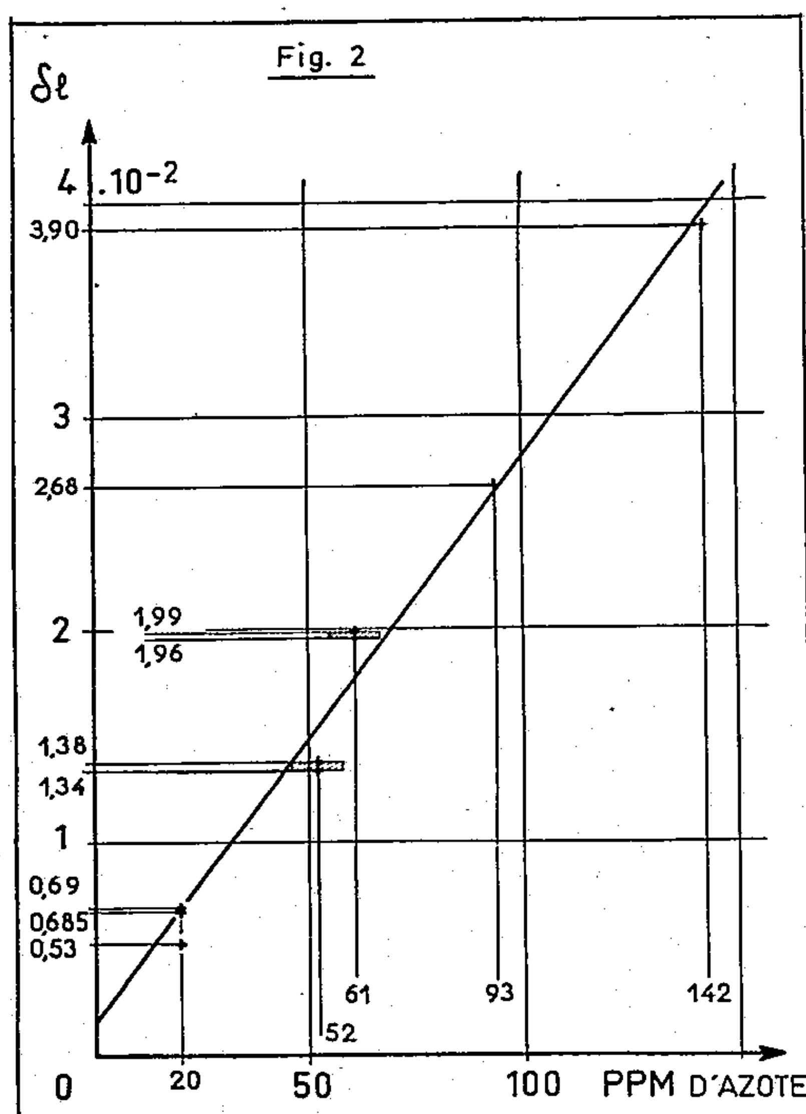


Fig. 2

L'exactitude de ce résultat théorique a été vérifiée en faisant des mesures sur un fer-azote :

a. sur une éprouvette normale : δ_1 calculé $= 6,9 \cdot 10^{-3}$;

b. sur un morceau de cette lame de longueur totale égale à 70,5 mm percée de trous de 6 mm; le δ_1 calculé étant de $6,85 \cdot 10^{-3}$.

La différence entre les deux déterminations égale à $0,05 \cdot 10^{-3}$, si on l'attribuait à une différence de teneur en azote, correspondrait à une différence de 0,3 p. p. m.

Résultats expérimentaux. — Des dosages d'azote effectués par la méthode chimique nous ont montré que pour des concentrations égales ou inférieures à 140 p. p. m., il existe, dans la limite des erreurs d'expérience une relation linéaire entre la concentration en azote dissous et le coefficient de frottement

intérieur de la lame mesuré dans des conditions expérimentales correspondant au pic d'amortissement (période des oscillations forcées de l'éprouvette égale à 1,96 s, température de la lame égale à 20° C).

La figure 2 présente les résultats obtenus.

Nous avons d'autre part mesuré à 100° C la limite de solubilité de l'azote dans un fer azote obtenu par nitruration sous atmosphère d'hydrogène-ammoniac d'un fer Orkla de composition initiale suivante : C = 0,002 %, S = 0,011 %, P = 0,0001 %, Si = 0,0015 %, Cu = 0,0008 %, Zn = 0,028 %, Co = 0,010 %, Al = 0,0005 %, ayant subi avant la nitruration un recuit de 10 jours à 890° C sous courant d'hydrogène sec.

Les résultats suivants ont été obtenus :

Concentration initiale en azote (p. p. m.).	Temps de maintien à 100° C.	Concentration en azote dissous (p. p. m.).
80	56 h 40 mn	4,5
60	125 h	6,5
41,5	160 h	4

Les résultats concordent de façon très satisfaisante avec la limite de solubilité égale à 4 p. p. m. calculée à partir de la formule

$$\% \, q_{N_2} \text{ en poids} = 5,0 \, e^{-\frac{7100}{RT}}$$

donnée par Fast [1] et vérifiée par cet auteur pour des températures supérieures.

De nombreuses expériences nous ont montré que les erreurs absolues faites sur la détermination de δ_1 correspondent à une erreur absolue de $\pm$ 0,5 p. p. m. sur la concentration en azote dissous.

Nous pensons donc avoir construit un appareil permettant de mesurer au voisinage de la température ambiante avec une grande précision le coeffient de frottement intérieur d'éprouvettes présentant une grande rigidité à la torsion et de doser avec une erreur absolue de $\pm$ 0,5 p. p. m. les deux principaux éléments d'insertion (azote et carbone) en solution dans un acier. La méthode non destructive que nous avons employée semble particulièrement avantageuse dans l'analyse des faibles traces de ces éléments.

(1) *Revue Technique Philips*, 4, n° 1, 1954, p. 24.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Remarques sur l'interaction entre les protéines et les hydrocarbures aromatiques.* Note (*) de M. **Raymond Daudel**, présentée par M. Louis de Broglie.

A l'aide des méthodes de la chimie quantique, on fait quelques remarques sur l'interprétation des récentes expériences effectuées (1) pour étudier l'interaction entre les hydrocarbures aromatiques et les protéines.

Heidelberger et ses collaborateurs [1] ont étudié récemment avec soin la fixation des hydrocarbures aromatiques sur les protéines. Ils ont observé que le 1.2.5.6-dibenzanthracène (cancérogène) qui possède deux liaisons très aptes à réagir par addition se fixe un peu moins fortement que le 1.2.3.4-dibenzanthracène (non cancérogène) qui ne possède pas de telles liaisons, mais deux sommets opposés doués d'un fort indice de valence libre. 25 % au moins du premier hydrocarbure se lie aux protéines au cours d'une altération des liaisons réactives. On n'a pas d'information sur le mode de liaison du corps non cancérogène. Il est tentant d'admettre qu'il est lié aux protéines par l'intermédiaire de ses deux sommets réactifs et cela conduit à penser qu'un hydrocarbure peut réagir *sur les protéines*, soit par une liaison, soit par deux sommets opposés. Cette hypothèse s'accorde avec la théorie de la région L [2] sans être imposée par elle.

Considérons d'abord l'addition sur les liaisons. Soit k la constante de vitesse totale correspondante. On aura : $k = \Sigma k_i$ si k_i est la constante relative à la $i^{\text{ème}}$ liaison. Le premier stade de l'addition peut se faire soit en un temps, soit en deux temps [3]. Pour simplifier et à titre provisoire, nous ne tiendrons compte que de l'addition en un temps. Si l'on admet comme il arrive souvent [4] que le terme lié aux fonctions de partition reste constant on aura :

$$k = A\sum_i e^{-\frac{U_i}{RT}} = B\sum_i e^{-\frac{U_{\pi i}}{RT}} = C\sum_i e^{-\frac{m_i}{RT}\beta}$$

si $U_{\pi i}$ représente la contribution du système π de l'hydrocarbure à la barrière de potentiel U_i relative à la $i^{\text{ème}}$ liaison (énergie d'ortholocalisation) et $m_i\beta$ le terme variable de cette grandeur.

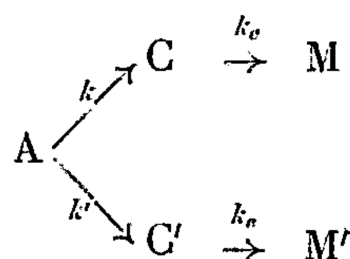
De la même façon, on pourra caractériser la vitesse d'addition sur deux sommets opposés par la constante de vitesse totale

$$k' = C'\sum_j e^{-\frac{m'_j\beta}{RT}}.$$

La méthode des orbitales moléculaires permet le calcul des m et des m'. De nombreuses valeurs ont déjà été publiées dans la littérature [5]. Il est inutile d'introduire l'hyperconjugaison dans les calculs, puisqu'il a été montré [6] que cet effet ne modifie pas notablement les résultats.

Il est bien entendu impossible de décrire théoriquement la cinétique d'une substance introduite dans un organisme vivant. Nous nous contenterons de traiter le problème suivant : une certaine quantité d'hydrocarbure est introduite dans un milieu tel que cet hydrocarbure réagisse seulement sur ces protéines et par addition, les complexes formés étant ensuite décomposés selon un processus schématisant l'élimination que provoque l'organisme. On peut alors représenter l'évolution de l'hydro-

carbure A par le schéma :



A réagit sur les protéines pour donner, soit un complexe du type C en réagissant par une de ses liaisons, soit un complexe du type C′ en réagissant par deux sommets opposés, puis les complexes sont décomposés avec des vitesses que, faute d'information, nous admettrons égales et représentées par k_e.

On calcule alors facilement que le pourcentage maximum d'hydrocarbure lié par une liaison est proportionnel à :

$$L = \frac{k}{k_e - (k+k')}\left[\left(\frac{k+k'}{k_e}\right)^{-\frac{k+k'}{k+k'-k_e}} - \left(\frac{k+k'}{k_e}\right)^{-\frac{k_e}{k+k'-k_e}}\right];$$

celui lié par deux sommets à :

$$S = \frac{k'}{k_e - (k+k')}\left[\left(\frac{k+k'}{k_e}\right)^{-\frac{k+k'}{k+k'-k_e}} - \left(\frac{k+k'}{k_e}\right)^{-\frac{k_e}{k+k'-k_e}}\right],$$

et le pourcentage maximum total d'hydrocarbure lié à $T = L + S$.

Le tableau I contient pour chaque hydrocarbure une indication sur son pouvoir cancérogène, les valeurs de S, de L, de T et la quantité maximum Q de substance fixée par les protéines solubles (en millimicrogrammes d'hydrocarbure par milligramme de protéine). *Les* S *et les* L *sont simplement donnés à titre indicatif*, car les k et les k' ne sont calculables qu'à un facteur près. Pour donner des valeurs numériques plausibles, on a arbitrairement posé : $k_i = k'_j = 1$ pour $m_i = 1,15$ et $m'_j = 3,65$ et pris une valeur constante raisonnable pour k_e.

Les calculs ont été effectués en prenant : $T = 300°$ K et $\beta = 40$ K cal/mol (7)

1° *Hydrocarbures pour lesquels* L *est grand*, S *petit*, T *grand*, *pouvant être très cancérogènes et susceptibles de s'additionner fortement aux protéines.*

	L.	S.	T.	Q.			L.	S.	T.	Q.
—	1	0	1	—		++++	1	≠0	1	30
++++	0,4	≠0	0,4	—		—	0,4	≠0	0,4	2

2° *Hydrocarbures pour lesquels* L *est assez grand*, S *grand*, T *grand*, *pouvant être assez cancérogènes et susceptibles de s'additionner fortement aux protéines.*

	L.	S.	T.	Q.			L.	S.	T.	Q.
+	0,25	0,75	1	—		++	0,17	0,83	1	25

3° *Hydrocarbures pour lesquels* L *est petit*, S *grand*, T *grand*, *non cancérogènes, mais susceptibles de s'additionner fortement aux protéines.*

	L.	S.	T.	Q.
—	0,01	0,9	1	—
—	$1{,}6.10^{-5}$	1	1	—
—	$0{,}6.10^{-7}$	1	1	48

4° *Hydrocarbures pour lesquels* L *est petit*, S *petit*, T *petit non cancérogènes, ne devant pas s'additionner fortement aux protéines.*

	L.	S.	T.
—	0,02	$0{,}5.10^{-5}$	0,02
—	$0{,}7.10^{-5}$	$0{,}3.10^{-3}$	$0{,}3.10^{-3}$

Le fait le plus frappant est que pour un grand nombre d'hydrocarcarbures : T = 1. Cette théorie forcément *très schématique* interprète donc bien le fait qui semble maintenant assez bien établi [8] que *les hydrocarbures non cancérogènes se fixent aux tissus aussi bien que les substances cancérogènes.*

Par contre, on reste en droit de penser qu'une condition *nécessaire* (mais sans doute non suffisante) pour qu'un hydrocarbure aromatique soit cancérogène est que soit grande la quantité de molécules fixables par une *liaison* sur les protéines.

(*) Séance du 17 juillet 1957.

(1) C. Heidelberger et M. G. Moldenhauer, *Cancer Research*, 16, 1956, p. 442; P. M. Bhargava, B. I. Halder et C. Heidelberger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 2877; P. M. Bhargava et C. Heidelberger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 3671.

(2) A. Pullman, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 595.

(3) *Voir*, par exemple : O. Chalvet, *Ann. Chimie*, 1954.

(4) R. Daudel et O. Chalvet, *J. Chim. Phys.*, 1956, p. 943.

(5) Ces valeurs sont rassemblées dans le *Dictionnaire des grandeurs théoriques descriptives des molécules*, édité par le Mathematical Institute (Oxford) et le Centre de Chimie théorique de France (Paris).

(6) O. Chalvet et R. Daudel, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 413.

(7) Valeur déjà trouvée pour β [*voir* (5)].

(8) *Voir* en particulier : Woodhouse, *Brit. J. Cancer*, 1954, p. 346.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Détermination semi-quantitative du vanadium dans les sols par chromatographie ascendante sur papier.* Note (*) de M. **Henri Agrinier**, présentée par M. Francis Perrin.

Le vanadium est séparé par un solvant composé d'ammoniaque et d'eau oxygénée, et révélé par la 8-hydroxyquinoléine. L'application de cette méthode au dosage du vanadium dans les sols permet de doser des teneurs de l'ordre du millionième.

Sachant que le vanadium (sel de vanadyle VO^{++}) est soluble dans les alcalins, sous forme d'hypovanadate ($V_4O_9^{--}$) (1) nous avons essayé d'adapter cette propriété à la chromatographie sur papier pour séparer le vanadium des autres éléments.

En employant de l'ammoniaque comme solvant, nous avons pu extraire le vanadium (V^{4+}) sur bande de papier filtre. Le réactif utilisé pour caractériser cet élément était la 8-hydroxyquinoléine (2).

Dans nos conditions d'expérience le vanadium (V^{4+}) se manifeste par une coloration vert olive. La limite de sensibilité est de 0,5 μg de vanadium métal et la valeur du R_f de l'ion ($V_4O_9^{--}$) égale à 0,80.

Nous avons pensé qu'il serait possible d'abaisser la limite de sensibilité de la réaction, si l'on arrivait à extraire, puis à faire réagir le vanadium à sa valence maximum (V^{5+}).

Nous avons essayé un solvant composé d'ammoniaque et d'eau oxygénée (9/1 volume à volume), l'eau oxygénée devant oxyder le vanadium (VO^{++}) en donnant un vanadate d'ammonium (V^{5+}) soluble en milieu ammoniacal (1).

Ce nouveau solvant nous a permis d'extraire le vanadium (V^{5+}) et d'abaisser la limite de sensibilité avec la 8-hydroxyquinoléine, en la portant à 0,01 μg de vanadium métal. Cet élément se manifeste par une coloration brun-violet et la valeur de son R_f est sensiblement la même qu'avec l'ammoniaque seule (R_f 0,80). Dans le tableau ci-dessous nous indiquons les valeurs de R_f et la couleur de quelques éléments.

Solvant. — Ammoniaque contenant 10 % d'eau oxygénée volume à volume.

Réactif. — Solution alcoolique à 2 % de 8-hydroxyquinoléine.

	R_f.	Couleur.
Fe	0	Gris à noir
Pb	0	Jaune pâle
V	0,80	Brun-violet
Cu	1	Jaune
Co	1	Brun clair
Mn	1	» »

Uranium. — Dans nos conditions d'expérience, l'uranium se transforme en peruranate soluble (R_f 0,70, coloration orangé clair pour une concentration de l'ordre du pour-cent) et en uranate d'ammonium insoluble (1).

Aucun des éléments ayant un R_f égal à 1 n'interfère dans la détermination du vanadium. On peut facilement par exemple déterminer une partie de vanadium en présence de 1000 parties de cuivre.

Résultats. — L'application de cette méthode à la détermination semi-quantitative du vanadium dans les sols nous a donné d'excellents résultats.

Nous avons effectué de nombreuses analyses de sols et nos résultats ont été contrôlés et confirmés par dosages colorimétriques.

Nous donnons ci-dessous quelques résultats comparatifs :

	Colorimétrie.	Chromatographie.
V_2O_5	1,43 ‰	1,10 ‰
	0,40	0,30
	1,80	1,40
	1,40	1,10
	1,40	1,10

Remarque. — On peut obtenir des séparations identiques en appliquant la méthode décrite ci-dessus, à des solutions de vanadium (V^{5+}) en milieu nitrique. Dans ces conditions, la limite de sensibilité de la réaction est encore abaissée et se trouve portée à 0,005 μg de vanadium métal. En raison même de son extrême sensibilité, cette réaction ne présente pas d'intérêt pratique dans les problèmes courants posés par la géochimie.

Cette méthode peut être appliquée à la recherche et au dosage du vanadium dans les minéraux primaires et secondaires d'uranium où cet élément est souvent présent en quantité spectrographique. Dans ce cas précis, nous recommandons une séparation préalable de l'uranium par l'hexone (3).

Nous nous proposons de faire une étude comparative du vanadium et de l'uranium dans les sols, en appliquant pour l'uranium la méthode que nous avons déjà publiée (3). Cette méthode a déjà été appliquée avec succès en géochimie.

(*) Séance du 5 mai 1958.

(1) C. Duval, *Traité de microanalyse minérale*, II, 1955, Presses scientifiques Internationales.

(2) P. E. Wenger et R. Duckert, *Reagents for qualitative analysis*, Elsevier publishing Company, 1948.

(3) H. Agrinier, *Bull. Inf. Scient. et Tech.*, 4, 1957, Commissariat à l'énergie atomique.

CHIMIE MINÉRALE. — *Réaction en phase solide du trimétaphosphate de sodium et du phosphate trisodique anhydres.* Note (*) de MM. **Maurice Porthault** et **Jean-Claude Merlin**, présentée par M. Georges Chaudron.

Au cours de l'étude faite par l'un de nous, sur la décomposition thermique de l'hypophosphite de sodium (1), il avait été montré que le trimétaphosphate de sodium pouvait réagir en phase solide sur le phosphate trisodique pour conduire à du pyrophosphate tétrasodique.

Le trimétaphosphate de sodium a été préparé par la méthode de Jones (2)

et par la méthode de Boullé [3]. Sa pureté a été vérifiée par chromatographie et son poids moléculaire mesuré par cryoscopie dans un eutectique SO_4Na_2, NO_3K suivant la technique de R. Paris et M. Lemaire [4].

La recristallisation du phosphate trisodique ordinaire ne permettant pas d'obtenir un produit répondant à la formule PO_4Na_3, nous avons obtenu ce produit en faisant réagir, par voie sèche à 800° C, du carbonate de sodium et du pyrophosphate tétrasodique anhydres en quantité stœchiométriques. Des dosages de CO_2 et des chromatogrammes sur papier ont montré que le produit obtenu dans ces conditions était pur.

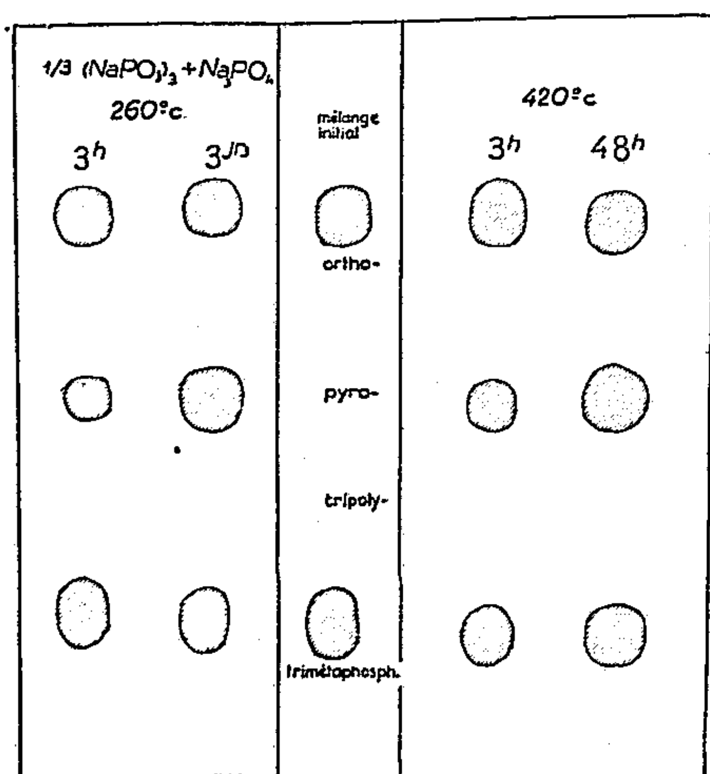


Fig. 1.

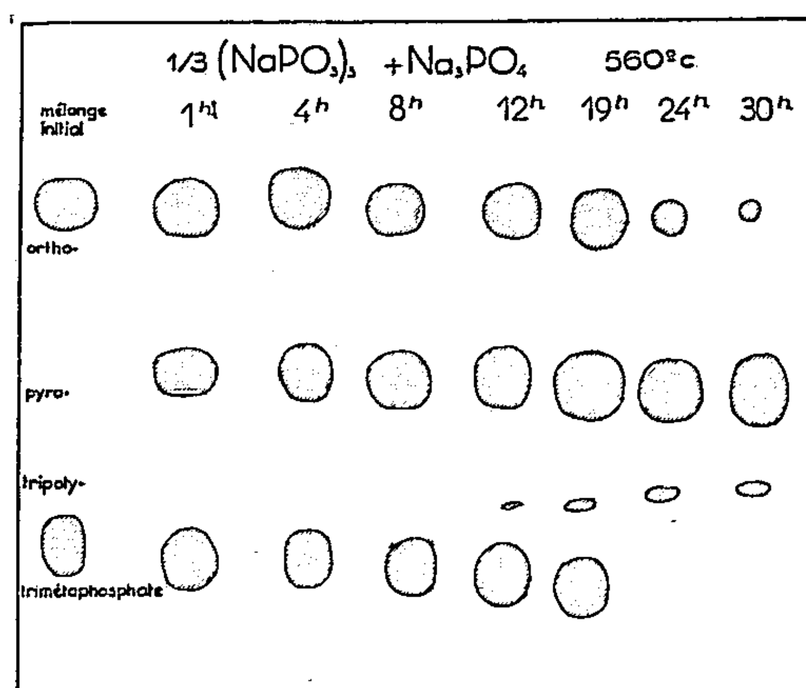


Fig. 3.

Le mélange des deux produits en quantité correspondant à la formation du pyrophosphate tétrasodique est broyé au broyeur à boulets pendant plusieurs heures. On porte une série de fractions à des températures de 260, 420, 560° et pendant des temps variables. Après un certain temps de réaction, chaque fraction est analysée par chromatographie et par potentiométrie.

Aux températures de 420° et de 560°, l'allure des courbes potentiométriques révèle déjà la formation du pyrophosphate par l'apparition d'un nouveau point d'inflexion, tandis que la chromatographie qui, sur le mélange initial donne deux taches, montre d'une façon indiscutable une troisième tache correspondant au diphosphate.

A 560°, le diphosphate se forme très rapidement, et après 24 h de réaction, on ne trouve sur le chromatogramme que les taches correspondant au diphosphate, un très léger excès d'orthophosphate et une très faible quantité de tripolyphosphate. Cette quantité de tripolyphosphate est si faible qu'elle n'apparaît pas dans les dosages potentiométriques.

A 420°, la réaction se produit comme dans le cas ci-dessus, mais beaucoup

plus lentement. Même après 48 h de réaction, il reste toujours du trimétaphosphate et de l'orthophosphate à côté du diphosphate formé.

A 260°, la réaction est très lente et si, après quelques heures de réaction il y a 10 % d'orthophosphate transformé, il n'y en a que 25 % au bout de 48 h.

Les résultats quantitatifs sont représentés par les courbes de la figure 2, qui représentent le pourcentage d'orthophosphate restant en fonction du temps de réaction.

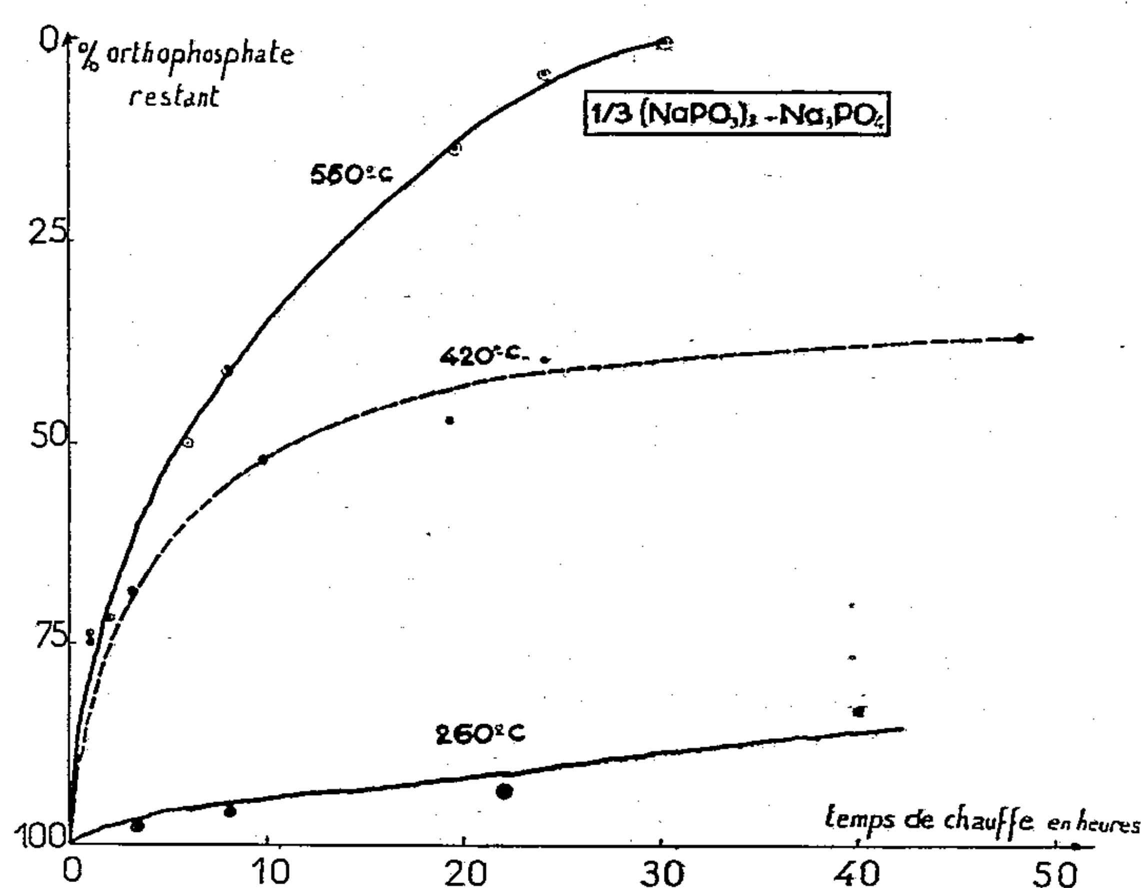


Fig. 2.

La réaction en phase solide du trimétaphosphate sur l'orthophosphate trisodique conduisant au pyrophosphate suivant la réaction :

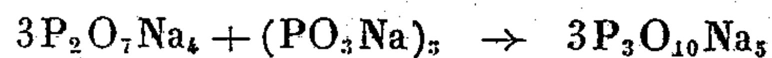


$$3\,PO_4Na_3 + (NaPO_3)_3 \rightarrow 3\,P_2O_7Na_4$$

se produit rapidement à la température de 560°, mais elle est déjà plus lente à la température de 420° et très lente à 260°.

La reproduction des chromatogrammes (*fig.* 1) montre, d'une façon très nette, la formation de pyrophosphate.

La formation de tripolyphosphate s'explique par la réaction du trimétaphosphate restant sur le pyrophosphate formé, d'après la réaction :



$$3\,P_2O_7Na_4 + (PO_3Na)_3 \rightarrow 3\,P_3O_{10}Na_5$$

mais cette réaction est peu importante, même à 560°.

A plus basse température, le tripolyphosphate ne se forme pas.

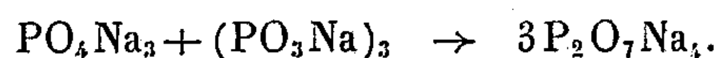
Nous avons pensé que le pyrophosphate formé pouvait provenir de l'action du phosphate trisodique sur du tripolyphosphate se formant

intermédiairement. Cette réaction, que nous avons étudiée au laboratoire, fera l'objet d'une prochaine publication. Mais les chromatogrammes montrent nettement que le tripolyphosphate ne se forme pas immédiatement et que les faibles quantités obtenues ne disparaissent pas.

En outre, des essais réalisés à différentes températures sur des mélanges de trimétaphosphate et d'orthophosphate trisodique dans le rapport conduisant au tripolyphosphate, ont montré qu'à 260° il ne se formait que du pyrophosphate et qu'il fallait atteindre 400° pour voir apparaître le triphosphate à côté du pyrophosphate.

On peut donc conclure que la réaction de formation directe de pyrophosphate se fait plus facilement que la réaction du trimétaphosphate sur le pyrophosphate formé pour conduire au tripolyphosphate.

Nous croyons donc pouvoir conclure de façon formelle : le pyrophosphate se forme par voie sèche, par action du trimétaphosphate sur l'orthophosphate trisodique suivant la réaction :



$$PO_4Na_3 + (PO_3Na)_3 \rightarrow 3\,P_2O_7Na_4.$$

(*) Séance du 28 avril 1958.

(1) J.-C. MERLIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1955, p. 927.

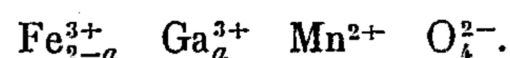
(2) JONES, *Ind. Eng. Chem.*, 63, 1941, p. 1271.

(3) A. BOULLE, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1941.

(4) M. LEMAIRE, *Thèse de Doctorat*, Lyon, 1956.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du système* Fe_2O_3MnO-Ga_2O_3MnO. Note (*) de MM. **MAURICE LENSEN** et **ANDRÉ MICHEL**, présentée par M. Georges Chaudron.

Verwey et Heilmann (1) pensent que dans les spinelles les ions Ga^{3+} se placent préférentiellement dans les sites A : pour contrôler cette hypothèse on ne dispose que de l'étude des systèmes : Fe_2NiO_4-Ga_2NiO_4 (2) et Fe_2CoO_4-Ga_2CoO_4 (3), c'est pourquoi nous avons entrepris d'examiner les solutions solides :

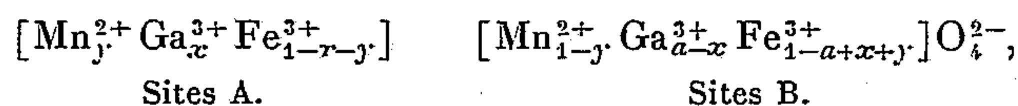


$$Fe^{3+}_{2-a}\ Ga^{3+}_{a}\ Mn^{2+}\ O^{2-}_{4}.$$

Ces solutions solides sont préparées par chauffage à haute température (1100°) de mélanges de Fe_2O_3MnO et de Ga_2O_3MnO (4) pris en proportions connues. Trois recuits de trois jours chacun, séparés par un broyage d'homogénéisation sont nécessaires pour obtenir une combinaison complète. Nos échantillons, tous du type spinelle, montrent une variation régulière du paramètre, de la température du point de Curie et du moment magnétique avec le taux de substitution a ($0 \leqq a \leqq 2$).

a.	Paramètre (Å).	Point de Curie (°C).	Moment magnétique (μ_B).
0	8,504	295	5
0,2	8,503	258	4,2
0,4	8,498	202	–
0,6	8,496	153	2,26
1	8,487	–50	0,55
1,4	8,475	–76	1
1,6	8,464	–	–
1,8	8,450	–	–
2	8,435	–	–

Les résultats obtenus mettent en évidence l'existence d'une solution solide totale entre ferrite et gallate de manganèse, solution solide de formule générale :



$$[Mn_y^{2+} Ga_x^{3+} Fe_{1-x-y}^{3+}] \quad [Mn_{1-y}^{2+} Ga_{a-x}^{3+} Fe_{1-a+x+y}^{3+}] O_4^{2-},$$

Sites A. Sites B.

x et y indiquant les taux de répartition des ions gallium et manganèse entre les sites A et les sites B.

On constate que le moment magnétique expérimental passe en valeur absolue, par une valeur minimum. On peut faire correspondre aux chiffres obtenus deux courbes différentes suivant qu'on considère que le moment magnétique reste toujours orienté dans le même sens (courbe III_B) ou que l'aimantation change de sens à un moment donné (courbe III_A).

En supposant un antiparallélisme complet entre les moments des ions des sites A et le moment des ions des sites B, le moment résultant peut se calculer par l'expression (A) :

(A) $$m = m_B - m_A = 5 - 5a + 10x$$

en supposant que

$$(g_{Fe^{3+}})_A = (g_{Fe^{3+}})_B \quad \text{et} \quad (g_{Mn^{2+}})_A = (g_{Mn^{2+}})_B.$$

Le moment expérimental doit être comparé au moment calculé si l'on veut connaître la répartition du gallium entre les sites A et B. Dans cette comparaison nous considérerons deux groupes de valeur de a suivant qu'il est supérieur ou inférieur à 1 ;

1° $a \leqq 1$. — Supposons que Ga^{3+} se place dans les sites A; on a $x = a$ et $m = 5 - 5a + 10a = 5 + 5a$. Le moment croît avec a.

Si Ga^{3+} se met dans les sites B : $x = 0$ et $m = 5 - 5a$, le moment décroît avec a (courbe I). La courbe expérimentale suit la courbe I : les ions Ga^{3+} se substituent aux ions Fe^{3+} des sites B.

2° $a > 1$. — Deux possibilités sont à envisager suivant que le moment change de signe ou non.

a. Si l'on suppose que le moment ne change pas de signe et passe simple-

ment par un minimum, les ions Ga^{3+} se placeraient alors à partir de $a = 1,2$ dans les sites A : cette hypothèse implique que Ga_2MnO_4 soit un spinelle inverse ($x = 1$).

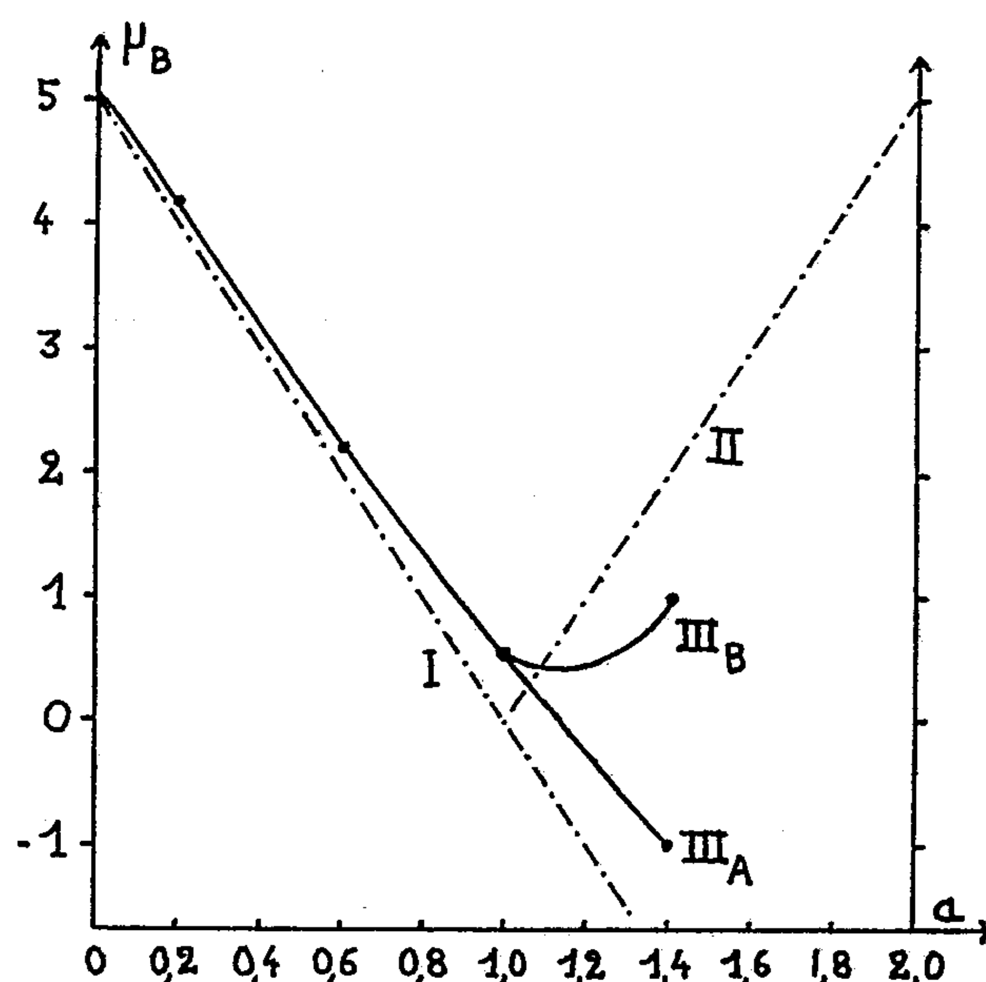


Fig. 1.

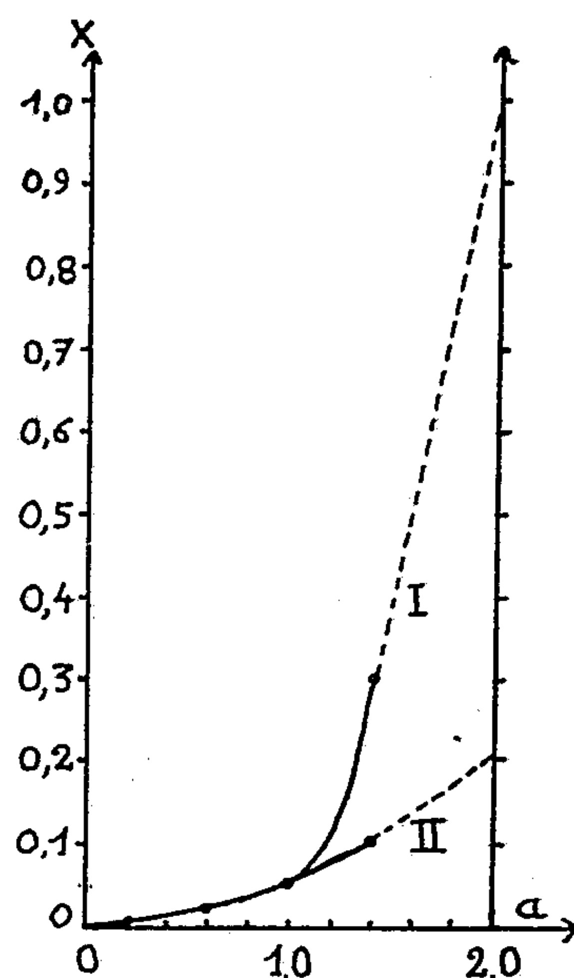


Fig. 2.

b. Si l'on suppose que le moment change de signe pour $a = 1,4$, la courbe expérimentale suit sensiblement la courbe I : les ions Ga^{3+} continuent à se placer dans les sites B. Cette hypothèse impliquerait que Ga_2MnO_4 soit un spinelle direct ($x = 0$).

Dans l'expression générale du moment (expression A) sont connus a, taux de substitution, et m moment expérimental. On peut calculer x dans chacune des deux hypothèses qui viennent d'être énoncées. La figure 2 représente les courbes de variation de x en fonction de a : si l'on admet que le moment ne change pas de signe, la courbe I aboutit à $x = 1$ pour $a = 2$: le gallate de manganèse serait un spinelle inverse; si l'on admet que le moment change de signe, la courbe II extrapolée fournit pour x une valeur voisine de 0,2 pour $a = 2$ c'est-à-dire que le gallate de manganèse serait presque direct.

Or on sait ([4]) que Ga_2MnO_4 est un spinelle presque direct ($x = 0,2$). Ce fait conduit à adopter la deuxième hypothèse avec changement du signe de l'aimantation. Afin de confirmer ce point de vue, nous avons comparé le rapport expérimental des intensités de diffraction des plans 400 et 220 ([5]) au rapport théorique pour un spinelle direct pour différentes solutions solides : on trouve par exemple $x = 0,12$ pour le composé $Fe^{3+}_{0,6}Ga^{3+}_{1,4}Mn^{2+}O^{2-}_4$ en excellent accord avec la valeur obtenue à partir de la courbe II de la figure 2.

L'étude des intensités diffractées et des moments magnétiques permet de conclure que dans le ferrite de manganèse, le gallium se substitue au fer dans les sites B.

(*) Séance du 5 mai 1958.
(1) VERWEY et E. HEILMANN, *J. Chem. Phys.*, 15, 1947, p. 174.
(2) MAXWELL et PICKART, *Phys. Rev.*, 92, 1953, p. 1120-1126.
(3) LENSEN et MICHEL, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 7, 1957, p. 868.
(4) LENSEN et MICHEL, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1997.
(5) BERTAUT, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 213.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Les conditions de formation du bromure de phénylmagnésium : influence de l'eau.* Note (*) de M. **PIERRE MAURET** et Mlle **JANINE LLINARÈS**, présentée par M. Marcel Delépine.

Il n'est pas indispensable de déshydrater l'éther par le sodium, le chlorure de calcium anhydre conduisant à des résultats très voisins. On montre que l'eau est un facteur essentiel de retard à l'amorçage d'une réaction de Grignard : un déshydratant tel que le sulfate ou le chlorure de calcium anhydre joue le même rôle initiateur que l'iode pour cette réaction. On étudie l'influence de l'eau sur le rendement.

Une étude thermogravimétrique du système Cl_2Ca-H_2O (1) a montré qu'il est possible d'obtenir du chlorure de calcium totalement anhydre sans atteindre la température de fusion. Le produit ainsi obtenu reste granulé et poreux; il possède un pouvoir déshydratant remarquable. Nous avons pensé qu'il pourrait peut-être remplacer le sodium dans la préparation de l'éther anhydre nécessaire aux réactions de Grignard.

L'éther ordinaire est lavé à l'eau et à l'acide sulfurique, distillé et placé sur du chlorure de calcium anhydre préparé à la thermobalance ou, plus simplement, à partir de $Cl_2Ca, 2H_2O$ qu'on déshydrate à l'aide d'une lampe à rayons infrarouges; la lampe doit être maintenue à 1 cm au-dessus de la substance pendant 3 à 4 h. On utilise environ 100 g de chlorure de calcium par litre d'éther.

Après six jours de contact, l'éther est réparti en deux fractions :

— la première est laissée sur chlorure de calcium : éther E_1;

— la deuxième est placée sur un premier lot de fils de sodium pendant deux mois, puis sur un second lot pendant un mois : éther E_2.

Des mesures de constantes diélectriques (2) permettent de déterminer le taux d'humidité de l'éther. On compare l'éther E_2, supposé anhydre, avec l'éther E_1 et avec des éthers préparés en ajoutant dans l'éther E_2 des quantités connues d'eau. On trace la courbe des variations de la constante diélectrique en fonction de la teneur en eau et l'on trouve que l'éther E_1 contient 450 mg d'eau par litre.

Les éthers E_1 et E_2 ont été utilisés pour la préparation du bromure de phénylmagnésium ([3]). Les temps de démarrage de deux essais simultanés sont toujours très voisins : 14-15 mn pour l'éther E_1 et 9-10 mn pour l'éther E_2. Ce résultat est analogue à celui de Meyer et Shimodaira ([4]) qui indiquent, pour la réaction de formation du bromure de *n*-butylmagnésium, un temps de démarrage de 13 mn avec un éther contenant 416 mg d'eau par litre.

Les rendements ont été mesurés en triphénylcarbinol obtenu par action de la benzophénone sur le magnésien ([5]). Ces rendements, calculés par rapport à la benzophénone, sont très peu différents : on a trouvé respectivement pour E_1 et pour E_2, 87-89% et 89-90 %. On peut estimer qu'ils sont identiques à celui indiqué par Bachmann et Hetzner (89-93 %), étant donné que les quantités de réactifs utilisés sont huit fois moindres.

Lorsque le bromure de phénylmagnésium est préparé dans l'éther ayant séjourné un mois sur une petite quantité de chlorure de calcium (environ 30 à 50 g de chlorure par litre), la réaction démarre seule au bout de 30 à 40 mn et le rendement en triphénylcarbinol est 87-88 %.

Amorcée avec un cristal d'iode, la réaction dans le même éther part en 5-6 mn et le rendement atteint 89-90 %. Le temps de démarrage est identique si l'on remplace l'iode par le sulfate ou le chlorure de calcium anhydres préparés à l'aide d'une thermobalance ([6]). On utilise 1 g de sel anhydre pour 60 ml d'éther. Le rendement est inchangé dans le cas du sulfate de calcium; il semble un peu inférieur dans le cas du chlorure de calcium. D'autres déshydratants seront essayés.

Il était intéressant de voir si les sels minéraux utilisés ont une action catalytique, agissent par effet de pile ou seulement comme déshydratants. On opère de la manière suivante : on agite la solution éthérée de bromobenzène avec le sulfate de calcium anhydre et l'on verse sur le magnésium à travers un creuset filtrant en verre fritté; toutes les opérations sont effectuées à l'abri de l'humidité atmosphérique. La réaction démarre seule en 5-6 mn, comme précédemment. N'étant plus dans le milieu réactionnel, le sulfate de calcium agit donc uniquement comme déshydratant. D'une manière analogue, on peut admettre que l'iode donne avec le magnésium une petite quantité d'halogénure capable de fixer l'eau par formation d'un hydrate. Ceci confirme l'hypothèse de Meyer et Shimodaira suivant laquelle tous les initiateurs de la réaction de Grignard produiraient une déshydratation de l'éther.

Il semble que les temps de démarrage les plus courts correspondent aux rendements les meilleurs, les différences étant cependant faibles, de l'ordre de 1 à 3 %. On a utilisé les proportions indiquées par Bachmann et Hetzner, soient 1,1 at-g de magnésium et 1,15 mole de bromobenzène pour 1 mole de benzophénone. Il y a un défaut de benzophénone par

rapport aux autres réactifs et le rendement en triphénylcarbinol peut ne pas être proportionnel au rendement en magnésien. Nous avons donc repris ces réactions en utilisant des quantités stoechiométriques. Le rendement global mesuré en triphénylcarbinol devient alors 71-72 % pour l'éther E_1 et 75-77 % pour l'éther E_2. La différence (4 à 5 %) apparaît plus nettement et nous remarquons qu'elle est supérieure à celle qui résulterait d'une simple hydrolyse du magnésien par l'eau contenue dans l'éther (1,56 %). Des vérifications seront faites en dosant le magnésien par iodométrie, la méthode acidimétrique étant à exclure ici.

(*) Séance du 5 mai 1958.

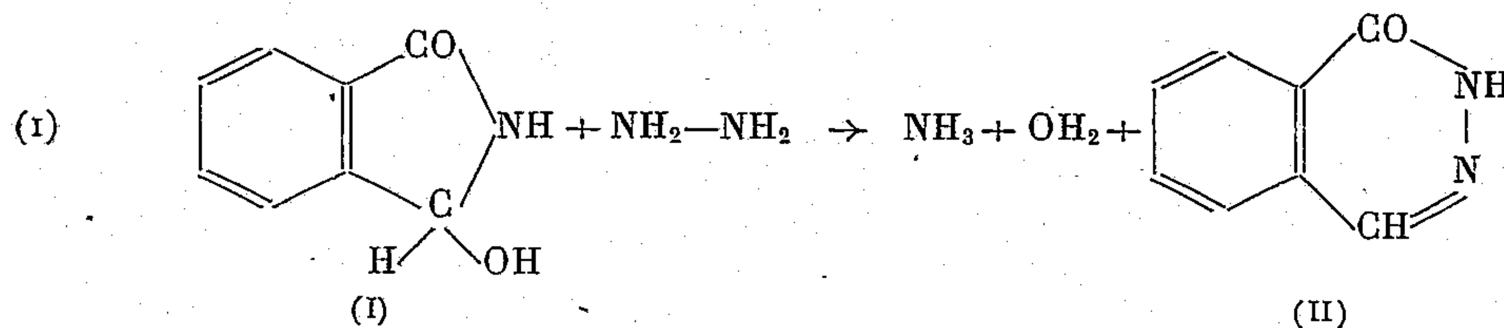
(1) P. MAURET (sous presse).
(2) P. MAURET, *Thèse*, Toulouse, 1952.
(3) C. F. H. ALLEN et S. CONVERSE, *Organic Syntheses*, *Coll.*, 1, p. 226.
(4) M. MEYER et C. SHIMODAIRA, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 846.
(5) W.-E. BACHMANN et H. P. HETZNER, *Organic Syntheses*, *Coll.*, 3, p. 839.
(6) P. MAURET, *C. R. Soc. Sc. Phys. Nat. Maroc*, 2, 1957, p. 31.

(*Faculté des Sciences, Rabat, Maroc.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques propriétés de l'hydroxyphtalimidine. Action des hydrazides.* Note de M. **PAUL LECHAT**, présentée par M. Léon Binet.

L'hydroxyphtalimidine (I) se combine aux hydrazides pour former des composés différents suivant les conditions opératoires. A 100°, l'hydrazide benzoïque et l'hydrazide isonicotique réagissent avec (I) de la même façon que les amines primaires; à 156°, ils donnent naissance à des hydrazides disubstitués, à la phtalazone et au produit de condensation de (I) avec la phtalazone.

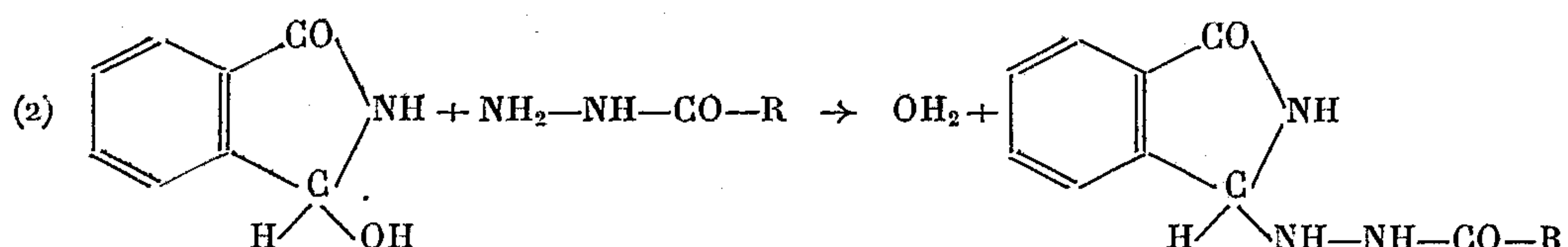
Dunet et Willemart (1) ont montré que l'hydroxyphtalimidine (I) par chauffage en solution aqueuse avec l'hydrazine donne naissance à la phtalazone (II), avec élimination d'eau et d'ammoniac :

(1) 

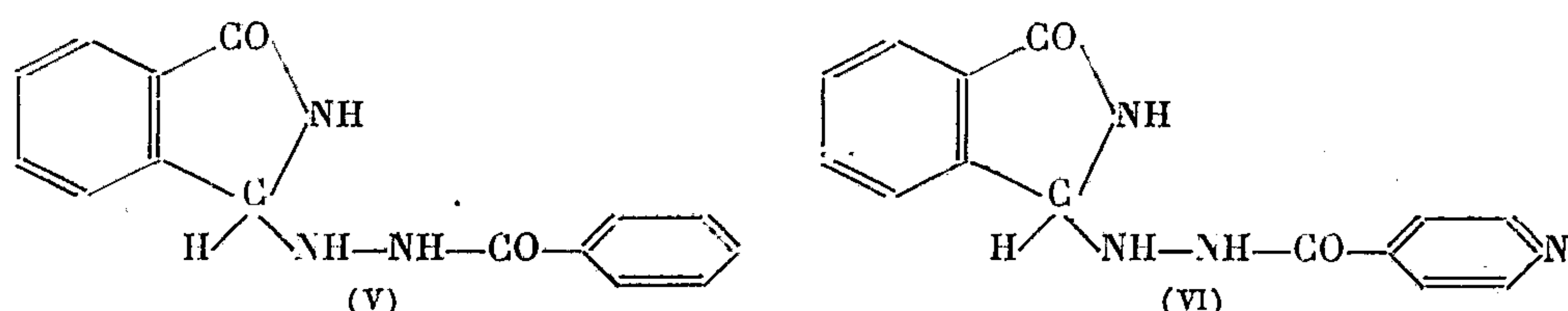
Dans cette Note, nous étudions l'action de deux hydrazides sur (I) : l'hydrazide benzoïque (III) et l'hydrazide isonicotique (IV).

1° à 100° : Si l'on chauffe 24 h à reflux une solution aqueuse renfermant des quantités équimoléculaires de (I) et de (III) ou (IV), on n'observe pas de dégagement d'ammoniac, mais il se forme un abondant précipité blanc. Par

analogie avec la réaction décrite par Dunet et Willemart ([2]) entre (I) et les amines primaires on peut écrire :

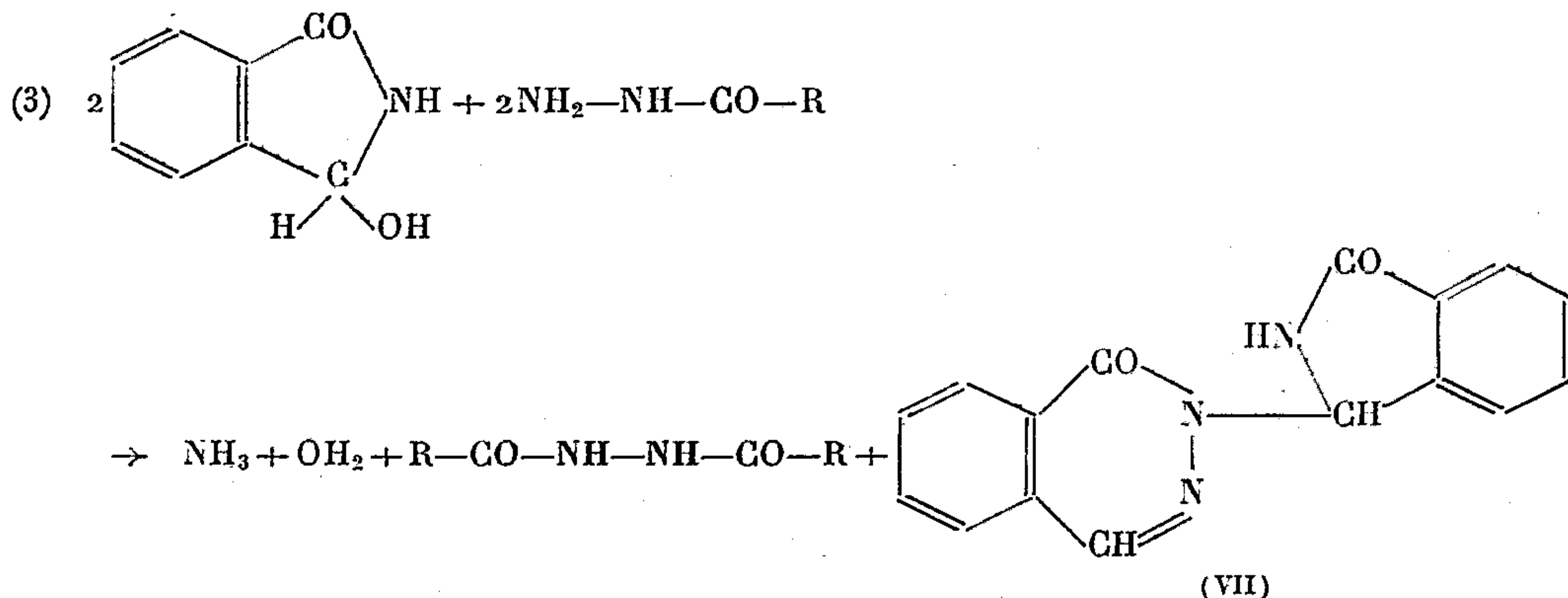


Les résultats de l'analyse élémentaire montrent qu'on obtient ainsi les composés (V) et (VI) :



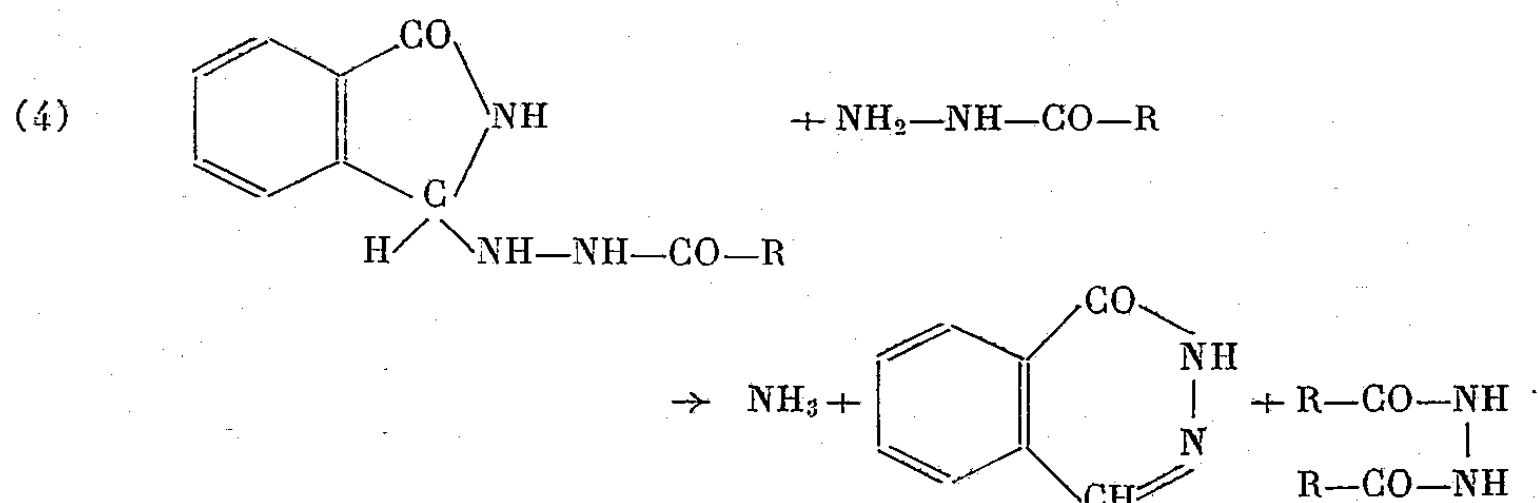
(V), F 207° après recristallisation dans l'eau ; rendement 90 %.
(VI), F 244° après recristallisation dans l'eau ; donne un iodométhylate F 211° ; rendement 76 %.

2° à 156° : Si l'on chauffe 24 h sous reflux une solution renfermant des quantités équimoléculaires de (I) et de (III) ou (IV) dans l'anisole (É 156°), on observe un dégagement d'ammoniac et de vapeur d'eau, et il se forme un précipité, identifié au dibenzoylhydrazide dans le cas de (III) et au diisonicotylhydrazide dans le cas de (IV) ; dans les deux opérations, il reste en solution dans l'anisole un composé identifié à (VII). La réaction globale (3) rend compte de l'élimination constatée d'une molécule de NH_3 pour deux molécules de (I) :

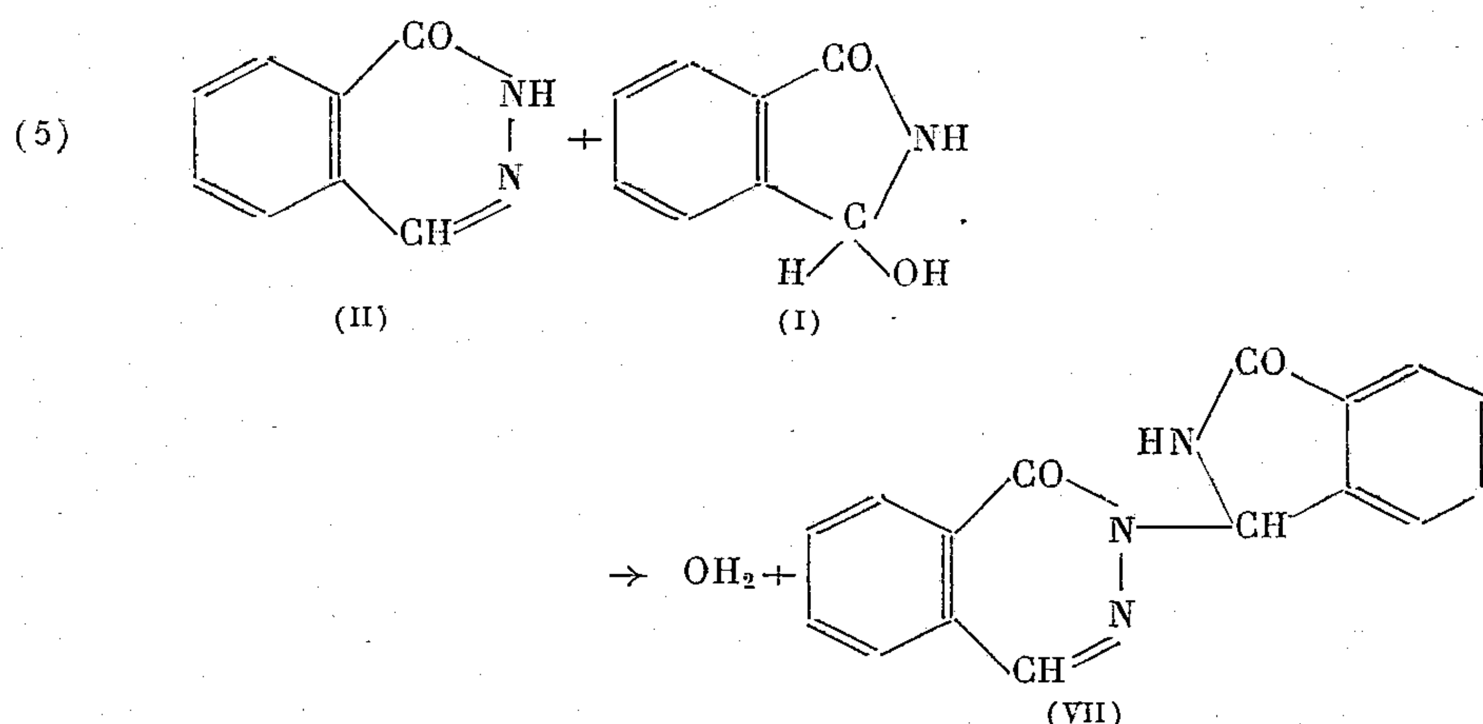


Nous proposons d'expliquer de la façon suivante la formation de ces différents composés. Dans un premier temps, la réaction (2) donnerait naissance au produit (V) ou (VI) ; dans un second temps, (V) ou (VI) réagirait sur (III) ou (IV) non transformé pour donner, selon la réaction (4), la phtalazone et l'hydrazide disubstitué (dibenzoïque ou diisonicotique), avec libération

d'ammoniac :



Dans un troisième temps, la phtalazone (II) se condenserait avec (I) non transformé, selon la réaction (5) :



En effet : l'hydroxyphtalimidine chauffée dans l'anisole à l'ébullition avec une quantité équimoléculaire de phtalazone [elle-même obtenue selon (1)], donne naissance suivant (5) au composé (VII), F 266°, après recristallisation dans l'éthanol;

— les composés (V) et (VI), chauffés dans l'anisole à l'ébullition avec une quantité équimoléculaire de (III) et de (IV) respectivement, conduisent selon la réaction (4), à la phtalazone, et soit au dibenzoylhydrazide [(V) avec (III)], soit au diisonicotylhydrazide [(VI) avec (IV)], avec dégagement d'ammoniac;

— en chauffant dans l'anisole à l'ébullition une solution renfermant une molécule de (I) et *deux* molécules de (III), on obtient seulement du dibenzoylhydrazide et de la phtalazone; ici la réaction est limitée au stade (4), la phtalazone ne trouvant pas de (I) en excès pour former (VII).

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1948, p. 1081-1083.
(2) *Bull. Soc. Chim.*, 1948, p. 889-891.

(*Laboratoire de Pharmacologie de la Faculté de Médecine, Paris*, 6e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse des* 11-α *et* 11-β-*méthoxy*-6 *podocarpatriène*-5.7.14 (13) [1]. Note (*) de MM. **Marcel Fétizon** et **Jacques Delobelle**, presentée par M. Jacques Tréfouël.

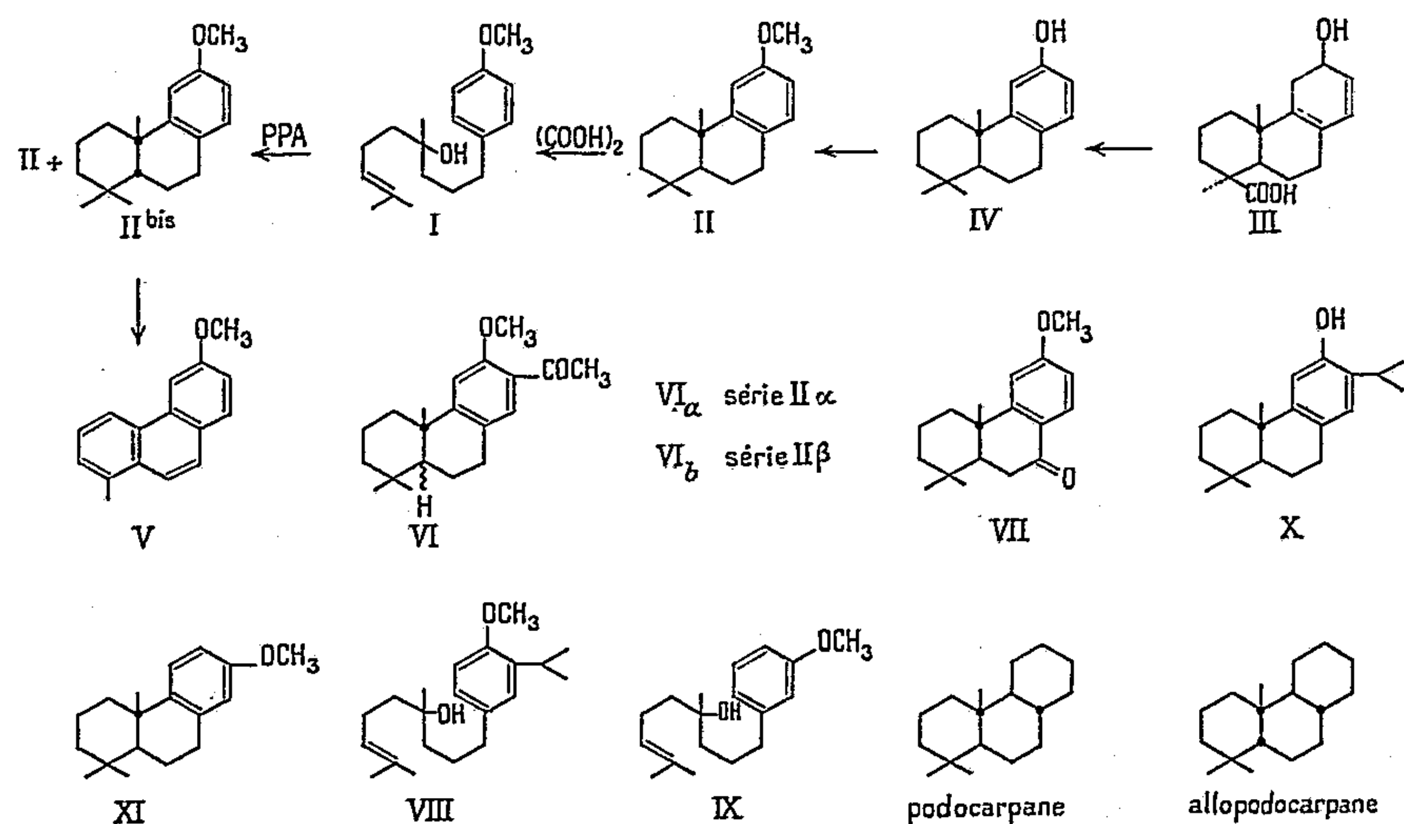
L'alcool résultant de la condensation de la méthylhepténone naturelle sur le magnésien du bromo-1 *p*-méthoxyphényl-3 propane est cyclisable en 11-α méthoxy-6 podocarpatriène (11), par chauffage avec l'acide oxalique anhydre, alors que la cyclisation par l'acide polyphosphorique fournit simultanément les 11-α et 11-β-méthoxy-podocarpatriène, séparables par chromatographie.

La préparation d'un octahydrophénanthrène, tel que II, intermédiaire dans la synthèse de diterpènes, se heurte à des difficultés du fait de la plus grande stabilité de la forme A/B cis, ou 11-β, d'un tel composé [2], alors que les diterpènes naturels ont la structure A/B trans ou 11-α [3].

Nous avons obtenu très facilement le 11-α méthoxy-6 podocarpatriène-5.7.14 (13) assez pur par cyclisation de l'alcool I au moyen de l'acide oxalique anhydre.

La stéréospécificité remarquable de cette réaction est à rapprocher de celle signalée par Stork [4] pour la cyclisation acidocatalysée de certains polyènes.

Les différentes réactions effectuées sont schématisées dans le tableau ci-dessous :



Le magnésien du bromo-1 *p*-méthoxy-phényl-3-propane [5] est condensé avec la méthylhepténone naturelle en un alcool I qui n'a pas pu être distillé sans décomposition. Traité à 140° par l'acide oxalique anhydre, I donne un produit huileux, $\acute{E}_{0,005}$: 120-123°; n_D^{19} : 1,5447; $\lambda_m = 279$ mμ (log ε = 3,20).

Tel quel, ce produit a un spectre infrarouge à peu de chose près superposable à celui du méthoxypodocarpatriène « naturel ». II « naturel » a été préparé à partir de l'acide podocarpique III selon un procédé ne présentant avec celui de Campbell et Todd ([6]) que des modifications mineures. Après chromatographie du produit de méthylation du phénol IV par le diazométhane, on isole II « naturel », F 15-18°; $\lambda_m = 280$ mμ; log $\varepsilon = 3{,}04$.

II « synthétique » est déshydrogéné par le sélénium en *méthyl*-1 *méthoxy*-6-*phénanthrène*, fortement fluorescent, déjà connu ([7]), isolé sous forme de picrate F 140° (litt : F 140-141°) (V). La cyclisation de I par l'acide polyphosphorique ([8]) à 100°, donne après distillation une huile fluorescente qu'on chromatographie sur alumine dans le pentane. Après une très petite quantité d'un corps non identifié, on isole un corps cristallisé, F 50-52° (pentane); $\lambda_m = 280$ mμ; log $\varepsilon = 3{,}27$ (alcool) et enfin un corps huileux, qui n'a pu encore être obtenu pur. Le spectre infrarouge indique toutefois la présence de II comme constituant le plus abondant. L'analyse s'accorde avec la formule brute $C_{18}H_{26}O$ pour le corps F 50-52°. Les spectres ultraviolet et infrarouge de cette substance, et la comparaison avec ceux des produits de constitution connue, indiquent la présence d'un noyau aromatique 1.3.4-trisubstitué. D'autre part, le produit F 50-52° est déshydrogéné par le sélénium en V, picrate F 140-141°, pas de dépression avec le picrate obtenu à partir de II. On a donc attribué provisoirement au produit F 50-52° la structure II *bis*, dérivée du 11-β-*podocarpane ou allo-podocarpane*. D'ailleurs, II *bis* donne dans les conditions de la réaction de Friedel-Crafts avec le chlorure d'acétyle une cétone VI *a* F 117-118°; $\lambda_m = 313$ mμ; log $\varepsilon = (3{,}34)$ et 270μ ; log $\varepsilon = (3{,}72)$; *semicarbazone* F 192°, évidemment différente de la cétone VI *b* huileuse, *semicarbazone* F 218-220° obtenue par King, King et Topliss ([9]).

Afin de vérifier la structure trans du produit de cyclisation de I par l'acide oxalique, on l'a oxydé par CrO_3 dans l'acide acétique selon les indications de Wenkert ([10]). On a obtenu après chromatographie sur alumine une cétone huileuse, VII $\lambda_m = 226$ mμ; log $\varepsilon = 4{,}00$ et 277 mμ; log $\varepsilon = 4{,}06$ (alcool); ν (C=O) 1 670 cm^{-1}; 2.4-dinitrophénylhydrazone F 220-221°; $\lambda_m = 399$ mμ; log $\varepsilon = 4{,}40$ ($CHCl_3$). L'homogénéité de la dinitrophénylhydrazone brute obtenue à partir de VII a été vérifiée par chromatographie sur papier ([11]) (phase mobile : dibutyléther, tétrahydrofuranne, diméthylformamide) R_f 0,96 (T 23°).

Si l'hypothèse d'un mécanisme concerté est exacte, les alcools VIII et IX doivent donner avec l'acide oxalique les octahydrophénanthrènes de la série II, le caractère anionoïde du noyau aromatique étant ici bien plus accusé. Une synthèse du ferruginol X et du méthoxy-7 podocarpatriène de J. A. Barltrop XI ([12]), basée sur les principes qui viennent d'être énoncés, est actuellement à l'étude.

(*) Séance du 28 avril 1958.

(1) La nomenclature employée est celle de Klyne (2). Les résultats analytiques, concordant à moins de 0,4 % près avec les prévisions théoriques, n'ont pas été reproduits.

(2) W. KLYNE, *Experientia*, 12, 1956, p. 119.
(3) W. KLYNE, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 3072.
(4) G. STORK et A. W. BURGSTAHLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 5068.
(5) J. DELOBELLE, M. FÉTIZON, P. BARANGER et J. SCHALBAR, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2402.
(6) W. P. CAMPBELL et D. TODD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 928.
(7) SHERWOOD et SHORT, *J. Chem. Soc.*, 1938, p. 1006.
(8) D. NASIPURI, *Chem. and Ind.*, 1957, p. 425.
(9) F. E. KING, T. J. KING et J. G. TOPLISS, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 573.
(10) E. WENKERT, et B. G. JACKSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 211.
(11) W. J. SCHMIDT, E. J. MORICONI et W. F. O'CONNOR, *Anal. Chem.*, 28, 1956, p. 249.
(12) J. A. BARLTROP et N. A. J. ROGERS, *Chem. and Ind.*, 1957, p. 20.

(*École polytechnique*, 17, *rue Descartes, Paris*, 5e.)

PÉTROGRAPHIE. — *Étude d'une roche surmicacée du massif de Béléliéta (Algérie).* Note (*) de M. **André Sandréa**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Des masses restreintes d'une roche composée de biotite ferreuse, apatite et orthose ont été rencontrées dans les calcaires métamorphiques et les diorites de la Chabeth Ben Gaoutsa, notamment à la mine de Béléliéta. La formation semble appartenir à un régime pneumatolitique, postérieur aux formations cristallines de la région.

Parmi les roches en relation avec la zone tungstifère de Béléliéta (10 km Sud-Ouest de Bône), signalées par Mlle S. Caillère et F. Kraut (1) figure une roche essentiellement composée de mica vert, d'apatite et d'orthose. Une connaissance exacte de la nature de cette formation, au mica tout à fait particulier par sa couleur, étant susceptible de fournir des précisions au moins partielles sur les conditions de genèse de l'ensemble minéralisé, l'étude en a été faite sur des échantillons recueillis à la mine de Béléliéta et communiqués par M. Hilly, géologue au Service de la Carte géologique d'Algérie.

Essentiellement constituée par des lamelles de mica, cette roche comporte deux types : l'un, feldspathique, renfermant de 17 à 20 % (2) d'orthose, du mica et de l'apatite et l'autre, non feldspathique. Dans les deux cas, le mica dépasse 60 % du volume de la roche. Le feldspath, limpide, possède des indices inférieurs au baume de Canada, ne montre aucune macle; l'angle 2 V est de l'ordre de 25-30°; l'extinction mesurée sur la section perpendiculaire à pg^1 est droite; ce sont des caractères correspondant à une orthose formée à une température inférieure à 600°.

L'apatite, pouvant constituer jusqu'à 35 % de la roche, se montre en grains réguliers monocristallins automorphes, isolés entre les lamelles

de mica. Près de 60 % de ces dernières sont orientées dans un angle ne dépassant pas 30° d'ouverture.

Le mica montre une coloration verte tout à fait particulière et un dichroïsme intense :

ng (1,624) vert émeraude, très foncé;
np (1,581) jaune paille;
$Ng - Np = 0,043$ $2V = 0°$.

L'étude de l'absorption dans le visible, en lumière polarisée, met en évidence un maximum de transparence dans la zone, correspondant au minimum d'absorption de la molécule FeO. Cette constatation est largement corroborée par l'analyse chimique.

Le mica, séparé à l'électroaimant et trié au microscope a été analysé par voie chimique et spectrale (émission, Arc, 110 V, 2-14 A).

Analyse Patureau : Laboratoire de Minéralogie du Muséum, Paris.

SiO_2	32,50	CaO	0,40
Al_2O_3	20,35	Na_2O	0,06
Fe_2O_3	2,95	K_2O	8,03
FeO	27,90	TiO_2	0,21
MnO	0,23	P_2O_5	0,04
MgO	3,15	H_2O	3,95
	87,08		12,69

Soit, totalisés : 87,08 + 12,69 = 99,77.

Analyse spectrale : Traces importantes de P, Ba, Sr, Li; traces mineures : Wo, Ni, Cr, Ge.

La teneur élevée en FeO, ainsi que l'absence de précision qu'elle entraîne dans le dosage de l'eau de constitution, conduit à un diagnostic douteux entre une chlorite et une ferrobiotite. Mais la teneur en potasse, ainsi qu'une étude thermique faite par Mlle Caillère, accusant un très léger départ d'eau à 480° (crochet endothermique à peine prononcé) et un crochet exothermique important au-dessus de 800°, indiquaient nettement une biotite. Enfin, un spectre de poudre Debye-Scherer ayant montré la raie à 10 Å, l'appartenance du minéral à la famille des biotites ne fait plus de doute.

Il s'agit maintenant de déterminer le mode de formation de cette roche dans le complexe minéralisé de Béléliéta. Mlle S. Caillère et F. Kraut attribuent la formation du gîte à un phénomène de contact entre un matériel calcomagnésien préexistant (en l'occurrence des pyroxénites à grenat) et une venue massive granodioritique, à laquelle serait lié l'apport de tungstène. La roche a été rencontrée indifféremment dans les pyroxénites et dans la diorite. Étant donné la facilité de suroxydation du FeO de la biotite (chauffé à 580° le mica vert se transforme en biotite brun-rouge), il semble bien que nous ayons affaire à une formation de température inférieure à ce chiffre, n'ayant pas subi l'influence de la diorite, donc

postérieure à celle-ci. La composition, les caractères et l'allure des minéraux de cette formation présentent une analogie frappante avec les minéralisations « de fentes » fréquemment décrites dans les Alpes, notamment les chloritites à adulaire et apatite. Néanmoins, la présence de biotite indiquerait un régime de mise en place plutôt pneumatolitique, tandis que les formations des Alpes se rapprocheraient de l'hydrothermal. Il n'apparaît aucun rapport génétique avec la formation cristalline granodioritique; il s'agirait donc d'une manifestation tardive, restreinte, venue se greffer sur un fond déjà formé.

(*) Séance du 5 mai 1958.

(1) *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 129.

(2) Mesures faites à la platine intégratrice, et sur les proportions des minéraux de séparation.

(*Laboratoire de Minéralogie du Muséum National d'Histoire Naturelle.*)

GÉOLOGIE. — *Sur l'existence du Llandovery supérieur dans le massif paléozoïque interne du Rif au Nord de Tétouan (Maroc septentrional).* Note de MM. **Jules Agard, Jacques Destombes, Yves Milliard** et **Philippe Morin**, présentée par M. Paul Fallot.

La découverte de Graptolites permet de dater avec précision, pour la première fois, une des formations de ce massif et de confirmer l'extension du Llandovery en bordure de la Méditerranée occidentale.

Après le voyage historique de H. Coquand en 1847 (1), ce sont les travaux de E. Dupuy de Lome et J. Milans del Bosch (2) et ceux de MM. A. Marin, M. Blumenthal et P. Fallot en 1930 (3) qui ont fait connaître les grandes lignes du Paléozoïque nord-rifain, essentiellement basées sur des critères lithologiques. Ultérieurement, M. P. Schmidt-Thomé et M. A. de Galvez-Cañero ont apporté leur contribution à l'étude de cette région.

Dans une récente synthèse des connaissances acquises, M. P. Fallot a décrit ainsi la série paléozoïque du Rif (4) : « elle comporte des gneiss, des schistes métamorphiques, des péridotites, des schistes phylliteux (Cambrien ?), du Silurien avec calcaires à *Orthoceras* gothlandiens, très localement du Dévonien, puis un flysch dévono-dinantien à traces de plantes rappelant les grauwackes à plantes du Bétique de Malaga. Un Permo-Trias lie-de-vin est transgressif sur le Primaire ».

Dans le cadre de l'étude métallogénique du massif paléozoïque interne, qui nous a été confiée, nous avons fait des observations nouvelles qui apportent quelques précisions quant à la connaissance de ces séries.

Au Nord de Tétouan, non loin du chaînon liasique du Haouz, nous avons découvert, lors de courses en commun, deux gîtes de Graptolites dans un niveau de schistes siliceux non métamorphiques, sous-jacents à des calcaires à faciès griotte, à Orthocères et Encrines, dont le ciment est souvent ferrugineux.

L'un de ces gisements est situé près du douar Aïn Guenen (= Agnan) sur la rive gauche d'un thalweg orienté Sud-Ouest — Nord-Est, au Nord du point coté 290 (coordonnées du gîte : $x = 102,6$; $y = 136,2$; feuille Yebala 26 : Rincon el Medik au 1/50 000[e]). Il a fourni une faune dans laquelle M. G. Waterlot, qui a bien voulu nous apporter son précieux concours, a reconnu : *Monograptus becki* Barr., *M. exiguus* Nich., *M. nodifer* Törnq., tous trois des zones 22-23 de Grande-Bretagne (Miss G. Elles) ; *Rastrites richteri* Pern. des zones 19 à 21 ; *R. socialis* Törnq. de la zone 20 ; cf. *Monograptus sedgwicki* Portl. des zones 20 et 21 et cf. *M. reitzhainiensis* Eisel de la zone 19. La coexistence dans ce gisement, et à un même niveau, de formes du Llandovery supérieur et du Tarannon inférieur, confirme que la répartition des Graptolites en Afrique du Nord n'est pas exactement la même qu'en Grande-Bretagne, comme le fait a été signalé plusieurs fois. Il est néanmoins probable que cette faune appartient au Llandovery supérieur puisque la majorité des espèces sont de ce niveau. Malheureusement, les formations fossilifères de ce gisement sont très peu étendues parce que situées dans une zone très fracturée.

Par contre, un autre gîte, situé à 3 km au Sud du précédent, près du douar Bou Ismil (coordonnées : $x = 103,5$; $y = 133,1$; même feuille) n'a livré que des Graptolites indéterminables, mais situés, comme à Agnan, dans le niveau de schistes siliceux immédiatement sous-jacent aux calcaires à faciès griotte. Comme ces derniers ont été suivis ici, en continuité, sur plus de 1 500 m, qu'ils réapparaissent sporadiquement au Sud jusqu'aux environs de Tétouan et qu'on les retrouve au Nord au voisinage d'El Biutz ([3]), ils constituent donc un excellent repère dans la série paléozoïque. Des calcaires analogues sont d'ailleurs connus en de nombreux points du pourtour de la Méditerranée occidentale (au Sud de Tétouan, dans les Beni Bousera, les Bokkoya, en Andalousie, en Petite Kabylie, en Sardaigne). Ils ont été généralement attribués au Gothlandien supérieur et il pourrait en être de même au Nord de Tétouan.

Les Graptolites d'Agnan, les premiers semble-t-il découverts dans le Paléozoïque bético-rifain non métamorphique, appartiennent sensiblement au même niveau que ceux d'autres gisements circum-méditerranéens, par exemple ceux découverts par M. M. Durand-Delga dans les Beni Afeur en Petite Kabylie ([5]) et ceux décrits par E. Suñer Coma dans les cordillères catalanes, à Santa Creu d'Olorde ([6]), ce qui semble traduire une large extension du Llandovery dans ce domaine.

(¹) *B. Soc. géol. Fr.*, (2), 1847, p. 1188-1249.
(²) *B. Inst. geol. de España*, 42, 1921.
(³) *B. Soc. géol. Fr.*, (4), 30, 1930, p. 659-735.
(⁴) *Geotecktonisches Symposium zu Ehren von Hans Stille*, Stuttgart, 1956, p. 289-302.
(⁵) *B. Serv. Carte géol. Algérie*, 1955.
(⁶) *Estud. geol.*, Madrid, 33-36, 1957, p. 45-84.

(*Service géologique du Maroc, Rabat.*)

GÉOPHYSIQUE. — *La luminescence nocturne atmosphérique de la raie rouge* 6300 Å *de l'oxygène*. Note (*) de M. **Daniel Barbier**, présentée par M. Pierre Lejay.

Discussion d'un grand nombre d'observations. Plusieurs causes distinctes concourent à l'émission de la raie 6300.

1. Les observations discutées sont les suivantes :

a. Observatoire de Haute-Provence. Dans la direction du pôle. D'août 1953 à mars 1958; environ 2500 h d'observation.

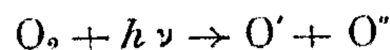
b. Observatoire de Haute-Provence. A 75° de distance zénithale. De mars 1956 à mars 1958; environ 1200 h d'observation.

c. Observatoire de Tamanrasset. Dans la direction du pôle. De mai 1957 à mars 1958; environ 500 h d'observation.

Ces dernières observations et une partie appréciable des observations effectuées en Haute-Provence ont été obtenues dans le cadre de l'Année Géophysique Internationale.

L'émission de la raie 6300 pendant la nuit et en l'absence d'aurore polaire provient de plusieurs causes différentes.

2. Le phénomène crépusculaire observé à 75° de distance zénithale avec un maximum dans l'azimut du soleil, qui disparaît lorsque la dépression de celui-ci sous l'horizon est de 30°, s'explique par la dissociation radiative



$$O_2 + h\nu \rightarrow O' + O''$$

à condition que la haute atmosphère soit suffisamment riche en molécules d'oxygène, comme c'est le cas pour le modèle encore inédit de M. Nicolet. Dans la région de 250-300 km la hauteur d'échelle serait alors de 70 km. Dans les périodes aurorales, ce phénomène est particulièrement grand.

L'étendue en azimut du phénomène crépusculaire est moindre que celle prévue par le calcul; ce fait reste inexpliqué.

3. La recombinaison électronique radiative explique la décroissance de l'intensité de la raie 6300 au début de la nuit suivant la suggestion de Bates et Massey comme il a été expliqué (¹) précédemment. L'altitude moyenne correspondant à ce processus est de 275 km et la hauteur d'échelle

de 80 km. L'accord avec les observations ionosphériques est bon seulement pendant les mois d'hiver.

4. Il a été montré que la phase d'intensité croissante décrite dans (2) correspond à un phénomène provenant du Nord *géomagnétique* se déplaçant vers le Sud avec une vitesse qui augmente de 340 km/h à 1500 km/h entre le moment où il apparaît au Nord et le moment où il atteint le Sud. On a trouvé pour l'altitude moyenne de cette émission la valeur 230 km. La suggestion émise précédemment (1) que ce phénomène est produit par un vent ionosphérique ne peut pas être retenue. Il pourrait s'agir d'un bombardement de la haute atmosphère par des particules électrisées qui pourraient provenir, soit du soleil, soit de l'espace interplanétaire, soit encore des parties éclairées de l'atmosphère.

5. Il avait été signalé (3) qu'à Tamanrasset (latitude 22° 27′ N) pendant les mois d'été on retrouvait trace de la variation régulière de l'intensité de la raie 6 300, telle qu'on l'observe à l'Observatoire de Haute-Provence, mais que des sursauts brusques d'intensité se superposaient (en moyenne une nuit sur trois) à cette variation. Pendant les mois d'hiver ces sursauts sont devenus beaucoup plus fréquents, plusieurs par nuit, en sorte que la variation régulière n'est plus reconnaissable. Ce phénomène de basse latitude est inexpliqué.

6. A l'Observatoire de Haute-Provence, on n'observe aucune corrélation ni covariation entre les intensités de la raie rouge et de la raie verte de l'oxygène. Il n'est pas exclu que les sursauts de la raie rouge se retrouvent faiblement dans les variations d'intensité des autres radiations à Tamanrasset.

(*) Séance du 5 mai 1958.

(1) D. Barbier, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2077.

(2) D. Barbier, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1809.

(3) D. Barbier, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1559.

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Sur certaines oscillations atmosphériques propres d'environ* 7 mn *de période*. Note (*) de M. **Yves Rocard**, présentée par M. Francis Perrin.

Certaines oscillations de la pression atmosphérique, de période très régulière, peuvent s'expliquer par les mouvements d'une masse d'air ayant une température et une densité différentes de l'air qui l'entoure. La mesure de la période permet de calculer la valeur moyenne du gradient de température $\partial T/\partial z$ sur la hauteur affectée par l'oscillation et, dans certains cas, de prévoir des changements de temps.

Sur les microbarographes sensibles, on observe parfois des ondulations de la pression, d'une période très régulière voisine le plus souvent de 7 mn, et

pouvant présenter une amplitude de l'ordre de 100 baryes et davantage, en tout cas plus grande que l'ambiance normale des petites fluctuations de pression par vent calme. Ces oscillations se répètent souvent pendant 5 à 6 périodes mais durent parfois des heures entières. Nous en avons observé assez rarement en terrain très plat, au bord de la mer, et elles avaient toujours alors le caractère d'être des précurseurs d'un changement de temps (vent ou pluie) quelques heures après. Nous en avons observé plus souvent en pays montagneux, où leur liaison au temps s'est trouvée beaucoup moins nette.

On rend compte facilement d'une période de 7 mn environ par les considérations suivantes : soit une masse d'air m se distinguant de l'air qui l'entoure — par exemple, plus humide —. Elle est en équilibre de pression mais à une température et à une densité qui ne sont pas celles de l'air qui l'entoure. Elle peut donc monter ou descendre selon une équation du mouvement :

$$g\rho V = m\left(g + \frac{d^2z}{dt^2}\right),$$

ρ densité de l'air *extérieur*, V volume de la masse m. $g\rho V$ est l'expression d'une poussée d'Archimède simplifiée en supposant l'air extérieur immobile. Si la masse m monte, son volume varie, cette variation est adiabatique

$$g(\partial\rho V + \rho\,\partial V) = m\left(\frac{d^2z}{dt^2}\right), \qquad \frac{\partial V}{V} = -\frac{\partial P}{\gamma P},$$

mais $P = RT\rho/M$, T et ρ étant ici la température et la densité de l'air extérieur, donc ∂P est déterminé par le ∂T et le $\partial\rho$ dans l'air extérieur quand on s'y déplace.

Il en résulte l'équation

$$g\rho V\left[\left(1 - \frac{1}{\gamma}\right)\frac{1}{\rho}\frac{\partial\rho}{\partial z} - \frac{1}{\gamma T}\frac{\partial T}{\partial z}\right]\partial z = m\frac{d^2z}{dt^2},$$

avec encore $\rho V = m$. On trouve donc ici une équation pendulaire pour z qui donne une pulsation propre ω telle que

$$\omega^2 = g\left[-\left(1 - \frac{1}{\gamma}\right)\frac{1}{\rho}\frac{\partial\rho}{\partial z} + \frac{1}{\gamma T}\frac{\partial T}{\partial z}\right].$$

Si l'on pose $(1/\rho)(\partial\rho/\partial z) = 1/H$ avec $H = 8\,000$ m par exemple, et $\partial T/\partial z = -0°,60$ par 100 m, on a les conditions de l'atmosphère moyenne. On calcule alors une période $\theta = 2\pi/\omega$, qui vaut 440 s, soit 7 mn 20 s, qui correspond très bien à l'observation la plus courante de ces pulsations.

Dans le cas d'une atmosphère en équilibre adiabatique, on a une compensation exacte entre les deux termes du crochet et l'on trouve une période T infinie.

Une atmosphère isotherme ($\delta T/\delta z = 0$) donne par contre

$$\theta = 330 \text{ s} = 5 \text{ mn } 30 \text{ s}.$$

Plus généralement, en admettant que $(1/\rho)(\delta\rho/\delta z)$ est toujours à peu près le même, la mesure de la période θ donne le moyen de connaître le gradient $\partial T/\partial z$, ou tout au moins une valeur moyenne de ce gradient sur la hauteur affectée par ce genre d'oscillation. Par exemple, une période $\theta = 10$ mn exigerait un gradient de $-1°,07$ par 100 m de haut, et une période de 3 mn exigerait $+3°,63$ par 100 m de haut. On sait bien que de telles situations ne se présentent pas, et l'on n'observe pas non plus les périodes correspondantes d'une manière stable.

Ce calcul de la période correspond si bien à l'expérience, qu'il suggère en conséquence de faire appel à une inhomogénéité d'un air soumis à quelque changement (un nuage qui passe, le soleil qui monte...) pour déclencher les oscillations. Bien d'autres points seraient à traiter : l'expérience montre des amplitudes d'un ordre de grandeur très uniforme et en tout cas bien limité vers le haut, ceci étant en rapport non seulement avec l'épaisseur limitée en poids de l'atmosphère tout entière, mais aussi avec la première inversion du gradient de température qu'on rencontre en s'élevant. La valeur même de la variation de pression observée au sol est en effet du second ordre, et ne se tire pas immédiatement de notre mise en équation précédente.

Notre explication entraîne évidemment que ces oscillations de pression ne se propagent pas latéralement par ondes planes à la vitesse du son. Il reste à apprécier l'ordre de grandeur des régions affectées par un tel phénomène. Dans le cas de deux microbarographes sur les deux rives d'un golfe sur une côte montagneuse, nous avons trouvé que les crêtes du relief limiteraient assez bien la zone affectée avec des variations de pression bien en phase dans les deux stations, pour ces ondulations de 7 mn, mais avec une variation d'amplitude pouvant aller du simple au double de l'une à l'autre : ceci évoque une masse d'air étendue sur une vingtaine de kilomètres de diamètre horizontal.

Dans le cas d'une région montagneuse, on voit par conséquent que l'air d'une vallée tout entière aura des occasions de partir en oscillation propre selon des variations d'éclairage solaire, ou selon quelque changement dans le vent à l'altitude des crêtes du relief : c'est bien conforme au fait que ces oscillations surviennent très souvent, et sans rapport net avec le temps.

En région plate, par contre, on a des oscillations d'amplitude identique aux précédentes, mais leur occurrence est rare, et apparemment il faut les relier à l'arrivée d'un front froid ou de quelque changement défini se manifestant d'abord dans la haute atmosphère et nécessitant le réarrangement de toutes les couches qui sont au-dessous. Ce réarrangement provoque les oscillations, et plusieurs heures après les conséquences habituelles de cette arrivée de front

froid se manifestent. D'une certaine manière on peut ainsi, dans un pays plat, hasarder des prévisions de changement de temps à courte échéance.

(*) Séance du 9 avril 1958.

GÉOCHIMIE. — *Contribution à l'étude géochimique des mécanismes de la sédimentation carbonatée en milieu lagunaire.* Note (*) de M. **André Rivière** et M[lle] **Solange Vernhet**, présentée par M. Pierre Pruvost.

En présence de sédiments carbonatés, la concentration totale en calcium d'un milieu lagunaire dessalé est une fonction linéaire de la salinité, mais décroît moins vite que celle-ci, par suite d'une augmentation de la réserve alcaline contrôlée par les variations du calcium lié aux acides forts. Conséquences sédimentologiques.

Nous avons montré (1) que, toutes conditions étant égales d'ailleurs, l'équilibre chimique des eaux lagunaires en contact avec des sédiments carbonatés, dépend de la concentration en ions Ca. Ce dernier facteur dépend de la salinité, mais est affecté par la composition chimique des eaux diluantes et, éventuellement, par la réduction des sulfates (2).

Nous avons étudié 14 échantillons d'eau de l'étang de Leucate, une eau de mer prélevée à la Nouvelle, une eau de résurgence alimentant l'étang (Fontestramer), une eau sursalée (étang de l'Angle). Outre les pH compris, lors des prélèvements, entre 8,5 et 9,5), la salinité (en grammes par litre), la teneur en Mg, la teneur totale en Ca, la réserve alcaline, exprimées en milliéquivalents par litre, ont été déterminés et représentés graphiquement (*fig.* 1). Le calcium lié aux acides forts représente la différence entre le calcium total et la réserve alcaline.

Pour des salinités comprises entre 5,1 (Fontestramer) et 37,1 (eau de mer), on constate que : 1° la concentration en Mg est sensiblement proportionnelle à la salinité, la courbe étant approximativement une droite passant par l'origine;

2° les concentrations en calcium total et en calcium lié aux acides forts sont sensiblement des fonctions linéaires de la salinité, les courbes étant approximativement des droites ne passant pas par l'origine;

3° les points correspondant aux réserves alcalines, lesquelles, dans leur ensemble, varient en sens inverse des salinités, se répartissent au voisinage d'une courbe qui s'écarte assez peu d'une droite (mais n'en est sans doute pas une). Par contre, nous avons constaté que les points correspondant à des échantillons étrangers à l'étang de Leucate peuvent s'en éloigner sensiblement.

En joignant à l'origine les points correspondant respectivement au calcium total, à la réserve alcaline, au calcium lié aux acides forts de l'eau

de mer, nous obtenons les droites représentatives des valeurs « théoriques » qui résulteraient de la seule dilution ou concentration de cette dernière. On note alors que : 1° pour les eaux dessalées, la teneur en Ca lié aux acides forts et la teneur en Ca total dépassent celles qui correspondraient à la dilution de l'eau de mer à la même salinité; 2° l'augmentation de la réserve alcaline, avec la dilution, faible en valeur absolue, est considérable en valeur relative, puisqu'elle varie de 1/10 à 1/2 du calcium total lorsque la salinité varie de 37,1 à 5,1. Dans le cas de l'étang de Leucate, les variations des teneurs en Ca peuvent s'expliquer par la composition des eaux diluantes.

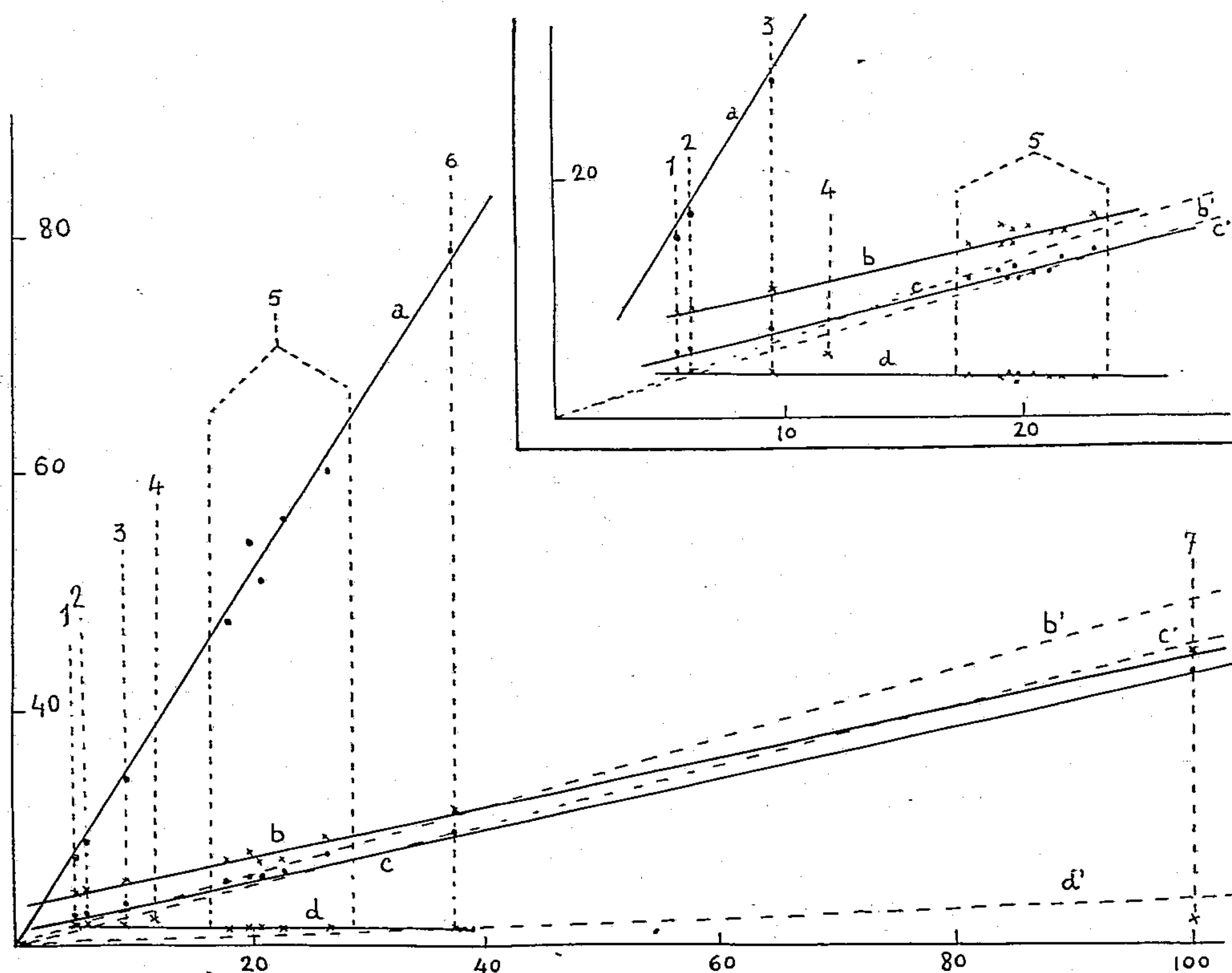


Fig. 1. — *En abscisses :* salinité en grammes par litre d'eau. *En ordonnées :* valeur de la réserve alcaline (courbe *d*), des teneurs en Ca total (courbe *b*), en Ca lié aux acides forts (courbe *c*), en Mg (courbe *a*) exprimée en milliéquivalents par litre d'eau. *b'*,*c'*,*d'* : Ca total, Ca lié aux acides forts et réserve alcaline théoriques.

Points : 1. Résurgence de Fontestramer; 2. Estuaire de Fontestramer (surface); 3. Estuaire de Fontestramer (fond); 4. Étang du Canet; 5. Eaux de l'étang de Leucate; 6. Eau de mer de La Nouvelle; 7. Étang de l'Angle.

En cartouche : Détail partiel.

Dans l'eau de l'étang de l'Angle (salinité 100), le Mg est un peu faible par rapport à la valeur déduite du prolongement de la courbe, mais le Ca total et surtout le Ca lié aux acides forts s'écartent beaucoup moins des courbes correspondantes. Par contre, la réserve alcaline 3,75 est appa-

remment anormale. Remarquons que l'étang de l'Angle étant parfois totalement desséché, ses eaux peuvent avoir une composition et des propriétés sensiblement différentes de celles d'une eau de mer simplement concentrée à la même salinité, même en présence de carbonates, ce qui pourrait expliquer le déficit de Mg et le léger excès de Ca observé. D'un autre côté, la valeur élevée de la réserve alcaline, donc de l'écart entre le Ca total et le Ca lié aux acides forts, implique une diminution relative de ce dernier facteur, diminution qui peut s'expliquer par la réduction des sulfates, réduction dont témoigne le caractère sulfhydrique des vases. D'autre part, les teneurs en Ca total et en Ca lié aux acides forts, ainsi que la réserve alcaline, sont nettement inférieures aux valeurs « théoriques » qui correspondraient à la seule concentration de l'eau de mer. Ce dernier fait ne peut s'expliquer que par une précipitation partielle du sulfate à l'état de gypse ou par la réduction partielle en anaérobiose de ce sulfate, réduction qui aboutit à sa transformation en bicarbonate de calcium ou en carbonate de calcium (ce dernier ne pouvant guère que précipiter).

L'eau de l'étang du Canet (salinité 12), présente une réserve alcaline de 5,25, nettement plus élevée que celle indiquée sur la courbe. Cet étang, ne recevant pas de résurgences (tout au moins directement), ses eaux contiennent, de ce fait, moins de calcium lié aux acides forts. L'augmentation de la réserve alcaline s'explique par la loi d'action de masse [1]; il est significatif que la somme de cette réserve alcaline et du calcium lié aux acides forts (correspondant à la dilution des eaux marines à la même salinité) soit précisément égale au calcium total indiqué par le graphique.

L'évaporation de l'eau de l'estuaire de Fontestramer (salinité 5,6), à pH pratiquement constant, a donné lieu à un précipité de calcite. La réserve alcaline, en fin d'opération est précisément celle que la courbe indiquerait pour la salinité correspondante (14).

Malgré la variabilité des conditions naturelles, les résultats obtenus sont nettement systématiques et montrent que : 1° l'évaporation d'eaux lagunaires saumâtres, initialement saturées au contact de matériel sédimentaire carbonaté (par exemple d'origine organique), doit amener une précipitation de carbonate de calcium; 2° à salinité égale, les eaux lagunaires saumâtres auront des réserves alcalines d'autant plus élevées que les teneurs en sulfate de calcium seront plus basses, soit du fait de la pureté des eaux douces affluentes, soit par suite de la réduction anaérobie d'une partie de ce sulfate; 3° l'enrichissement en bicarbonate de calcium dissous qui résulte de telles conditions doit amener, pour une même augmentation de concentration par évaporation (ou pour une même variation positive du pH) une précipitation plus abondante de carbonate de calcium. Effectivement, l'un de nous (S. V.) a observé, par temps sec et chaud, la précipitation de carbonate gélatineux et la formation de grès calcaires en bor-

dure de l'étang du Canet. Étudié, après une longue période de dessèchement, ce précipité s'est trouvé être de la calcite.

(*) Séance du 5 mai 1958.
(1) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2080.
(2) Cl. Lalou, *C. R. S. Soc. Géol. de France*, 1954, p. 371.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Observations sur la reproduction sexuelle de* Basidiophora entospora *Roze et Cornu, parasite des feuilles d'*Erigeron canadensis *L., et d'autres Péronosporacées.* Note (*) de Mme **Panca Heim**, présentée par M. Roger Heim.

L'acte sexuel est représenté par la fusion des noyaux disposés par paires dans le jeune oogone. Les noyaux diploïdes subissent deux divisions dont la première est une méiose. Deux noyaux issus de ces divisions vont devenir les noyaux de l'oospore. A la germination ces deux noyaux donneront, par des mitoses ordinaires, les noyaux du futur thalle. Aucun rapport n'existe entre l'anthéridie et l'oogone.

Il a été établi que les Péronosporacées, Champignons parasites des plantes, offrent une reproduction asexuée assurée par les conidies et une reproduction sexuée réalisée par la présence d'oogones et d'anthéridies.

L'oogone représente l'extrémité d'un filament mycélien renflé en massue. Après le passage d'un certain nombre de noyaux et du cytoplasme, une cloison sépare ce jeune oogone du filament porteur. Les noyaux de l'oogone subissent deux divisions successives et simultanées, pendant que le cytoplasme se différencie en deux zones, le périplasme vacuolaire à l'extérieur et l'ooplasme plus dense à l'intérieur. Les noyaux qui se divisent se placent à la limite de ces deux zones. Après les divisions, l'un de ces noyaux émigre au centre de l'ooplasme et devient le noyau sexuel femelle, tandis que les autres dégénèrent.

L'anthéridie se forme à l'extrémité d'une autre ramification de la base de l'oogone ou d'un filament voisin. Un nombre beaucoup plus réduit de noyaux se localisent dans cet article qu'une cloison sépare également de l'hyphe-mère.

Au moment de la fécondation, ces deux cellules plurinucléées se mettent en contact par un tube de copulation partant de l'anthéridie et qui libère un ou plusieurs noyaux mâles jusqu'au centre de l'oogone, au voisinage du noyau femelle. Les deux noyaux de sexe différent vont se fusionner pour donner le noyau de fécondation. Une membrane épaisse et résistante délimite ensuite la jeune oospore. Lorsque les conditions sont favorables, celle-ci germe en donnant un filament mycélien capable de fournir des conidies.

Si, *a priori*, ce schéma évolutif du champignon semble admis, le désaccord règne sur presque tous les points. Nous en citerons quelques-uns, les plus importants. Beaucoup d'auteurs doutent de l'existence de relations entre l'oogone et l'anthéridie, voire de la présence d'un canal copulateur. Pour certains, l'anthéridie manque et, en ce cas, un phénomène de parthénogénèse dans l'oogone remplacerait l'acte fécondateur; pour d'autres, le tube émis par l'anthéridie opère la fécondation par simple contact, jamais son extrémité ne s'ouvrant pour laisser échapper les noyaux-mâles.

La discordance existe aussi quant au nombre de noyaux de l'oogone — quelques dizaines ou quelques centaines — et sur la signification qu'il convient d'attribuer à leurs divisions. Ce sont des divisions réductrices qui précèdent la caryogamie disent les auteurs anciens, de simples divisions ordinaires pensent les autres.

Le moment où se réalise la fusion des noyaux de l'oospore fait aussi l'objet de divergences d'opinion. Selon certains, ce phénomène a lieu très tôt, de sorte que l'oospore est uninucléée pendant la période de repos; selon d'autres, les deux noyaux persistent longtemps avant de se fusionner. Cette fusion n'a d'ailleurs pas été enregistrée, mais plutôt supposée, de même que la réduction chromatique que l'on situe à la première division du noyau de fusion, à la seconde ou même à la cinquième, etc..

Toutes ces contradictions nous ont incitée à reprendre le sujet que nous avons étendu à un grand nombre d'espèces appartenant à différents genres. Des centaines de préparations ont été examinées sur des coupes transversales et longitudinales après fixation et coloration selon les techniques modernes. Nous donnerons dans la présente Note nos observations sur *Basidiophora entospora* Roze et Cornu, parasite des feuilles d'*Erigeron canadensis* L.. Nous mentionnerons en temps utile nos observations faites sur d'autres Péronosporacées.

Le champignon présente un thalle constitué de filaments ramifiés dont la forme et la largeur sont conditionnées par la structure de la feuille. Il est large dans le parenchyme lacuneux et plus étroit dans le tissu palissadique. Ce mycélium renferme un certain nombre de noyaux disposés irrégulièrement dans un cytoplasme plus ou moins vacuolaire. Dans les filaments en voie de croissance, les noyaux, très nombreux, montrent une grande affinité pour les colorants. Leur aspect et leur chromaticité nous autorisent à affirmer qu'une division se prépare ou vient d'avoir lieu.

L'oogone se forme à l'une de ces extrémités. En général, il est isolé; parfois un ou plusieurs articles figurent à côté de lui. Ils appartiennent, soit au filament porteur, soit à une hyphe voisine. Deux oogones peuvent également se trouver côte à côte.

Malgré la richesse en oogones, à tous les stades de leur développement, nous n'avons observé aucun rapport, aucune disposition qui pourrait

indiquer qu'il existe une communication entre eux et les articles voisins qui restent, avec leurs noyaux, sans changement jusqu'à la maturation de l'oospore.

Aucune donnée, ni chez cette espèce, ni chez *Sclerospora macrospora*, *Plasmopara pygmea*, *Cystopus Tragopogonis* et *C. candidus*, *Peronospora fulva*, *P. Viciæ*, *P. leptosperma*, *P. media*, *P. Ficariæ*, etc., ne nous autorise à regarder ces articles voisins des oogones comme des anthéridies telles qu'elles ont été décrites par les auteurs. Par contre, notre attention fut mise en éveil par la présence, dans le jeune oogone, de noyaux fréquemment rapprochés par deux. Nous avons suivi avec beaucoup d'intérêt cet appariement et remarqué qu'à un moment donné les deux noyaux, dans chaque couple, se rapprochent de plus en plus, viennent en contact intime et finalement fusionnent. A un stade plus avancé, l'oogone est rempli de gros noyaux, deux fois plus gros que ceux qui se sont fusionnés. Leurs contours sont irréguliers et leur contenu indistinct. Finalement, ils s'éclaircissent et apparaissent avec leur structure ordinaire : un réseau porteur de chromocentres et un nucléole net.

La disposition des noyaux par paires est souvent révélée sur le parcours du mycélium, aussi bien dans les filaments au repos qu'en activité, pendant leur ramification, et même dans les conidies et les conidiophores. Des images très nettes ont été obtenues par la méthode de Feulgen chez *Peronospora Cheiranthi*, *Bremia Lactucæ*, *Plasmopara viticola*, *Pseudoperonospora Humuli*, etc..

Après un court stade de repos, les noyaux de fusion se divisent. Les divisions rappellent nettement celles observées dans le noyau diploïde de l'asque et de la baside. Une deuxième division, toujours simultanée, a lieu aussitôt les noyaux-fils formés. Les chromosomes, au nombre de huit chez *Basidiophora*, et entre six et douze chez les autres espèces, sont deux fois plus gros dans la première que dans la seconde division. Ce sont des bivalents et la première division est une méiose.

Pendant que les divisions nucléaires ont lieu, le cytoplasme et les noyaux sont refoulés progressivement vers la périphérie de l'oogone alors que le centre demeure dépourvu de noyaux, du moins momentanément, car, une fois les divisions achevées, deux noyaux parmi les autres se dirigent vers le milieu de la future spore ou oospore qui s'entoure d'une membrane épaisse. Les deux noyaux augmentent légèrement de taille et perdent leur chromaticité dans la réaction nucléale de Feulgen. En même temps le cytoplasme vacuolisé s'enrichit en substances de réserve. L'oospore a atteint à ce moment sa structure définitive. Sous cette forme, le parasite passe par un état de repos plus ou moins long et peut se maintenir d'une saison à l'autre. Lorsque les conditions deviennent favorables, l'oospore germe, les deux noyaux retrouvent leur chromaticité et se divisent simulta-

nément plusieurs fois, par mitoses ordinaires, pour fournir les noyaux du nouveau thalle.

Les noyaux de ce thalle qui vont se fusionner, au moment de la formation de l'oospore, auront ainsi une origine différente, car ils proviennent d'une cellule renfermant dès le début deux noyaux.

(*) Séance du 5 mai 1958.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Anomalies de synthèse des anthocyanes dans le germe de Pomme de terre atteinte de maladies à virus.* Note de M. **Claude Martin**, présentée par M. Lucien Plantefol.

L'altération de pigmentation anthocyanique étant l'un des symptômes les plus caractéristiques de l'infection par une maladie à virus chez les plantes, son étude a été abordée chez le germe de Pomme de terre; on a pu ainsi montrer que la synthèse des pigments anthocyaniques est inhibée tant qu'il y a multiplication intense du virus dans les tissus de la plante-hôte.

Nous avons montré dans une Note précédente [5] que le Tabac atteint de Mosaïque accumulait dans ses tissus certains composés phénoliques dérivés de l'acide caféique. La recherche de ce phénomène chez la Pomme de terre nous a permis de découvrir sur les germes de ces plantes atteintes de virus X ou Y [1], des anomalies de pigmentation très remarquables.

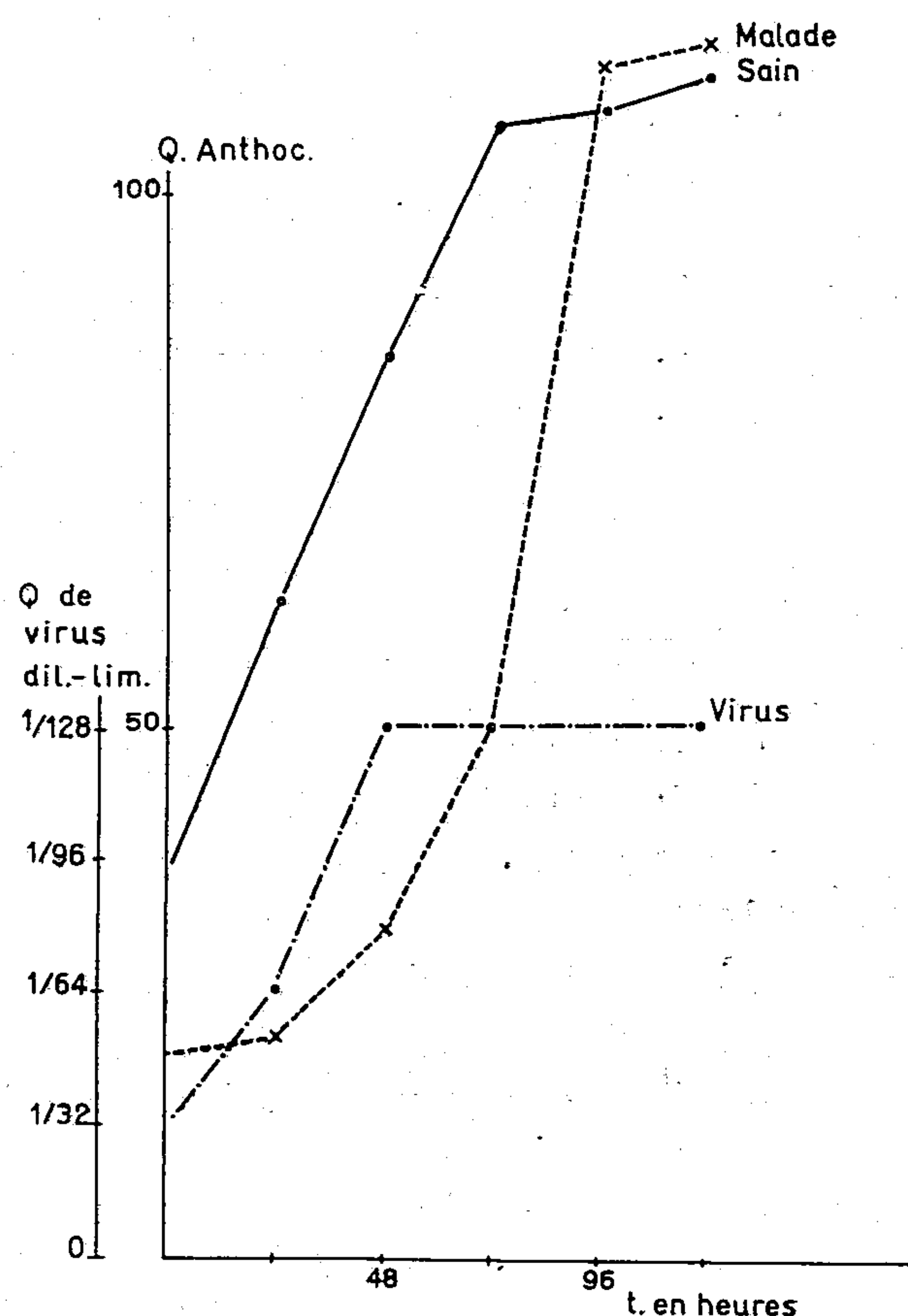
Ces anomalies sont particulièrement visibles lorsqu'on fait développer les germes à l'obscurité, jusqu'à ce qu'ils atteignent de 3 à 4 cm de longueur et qu'on les éclaire ensuite, soit par la lumière naturelle diffuse, soit par des tubes fluorescents type « Phytorel » fournissant une énergie lumineuse de 2 000 lx et à 1 m de distance.

Les germes étiolés, sortant de l'obscurité, ne présentent pratiquement pas de pigmentation. Après 48 h d'éclairement, ceux des plantes saines se colorent régulièrement en rose, rouge ou violet suivant la variété, tandis que ceux des plantes malades présentent une juxtaposition de plages irrégulières, les unes étant pigmentées, les autres ne l'étant pas. Lorsque la plante renferme plusieurs virus, X et Y par exemple, il peut ne pas se former de pigment du tout.

L'altération de la pigmentation des fleurs chez les plantes atteintes de maladies à virus est un phénomène bien connu. L'exemple le plus typique est celui de la Tulipe où le virus 1 provoque sur de nombreuses variétés, une panachure irrégulière des pétales, appelée « breaking » par les anglo-saxons. Des exemples analogues se rencontrent chez diverses plantes (Giroflée, Violette, Anémone, Renoncule, Glaïeul, Primevère, Tabac, Cattleya, etc).

Par contre, il ne semble pas qu'on ait jamais signalé de pigmentation anthocyanique anormale sur des organes aussi différents de la fleur que ne le sont les germes de Pomme de terre. Étant donné l'analogie de structure qui relie les anthocyanes aux phénols considérés précédemment, il nous a paru intéressant d'étudier quantitativement la synthèse de ce composé en fonction de la formation de virus chez les plantes malades.

Le germe de Pomme de terre semble être un matériel très favorable pour ces recherches; en effet, lorsqu'il se développe à l'obscurité, il forme très peu de pigment et également peu de virus. Ces deux composés, par contre, sont rapidement synthétisés lorsqu'on expose les germes à la lumière dans les conditions que nous avons indiquées.



Variation de la quantité d'anthocyane dans les germes de Pommes de terre saines et malades en fonction du temps et variation de la concentration du virus.

Nous avons tout d'abord déterminé la nature de l'anthocyane par la méthode de Robinson et Robinson [2] et par chromatographie; l'anthocyane présente dans les germes de la variété Bintje que nous avons utilisée pour ces recherches, est la cyanidine.

Nous avons ensuite dosé, toutes les 24 h, la quantité de cette anthocyane et la quantité de virus, à partir du moment où l'on expose les germes à la lumière.

La quantité d'anthocyane est évaluée suivant la technique de K. V. Thimann [3]. Elle consiste tout simplement à broyer les organes dans de l'acide chlorhydrique normal et à centrifuger afin de clarifier la solution. L'estimation de la quantité d'anthocyane se fait par lecture au photocolorimètre de Coleman, à 550 mμ, et est exprimée en unités de pigment par gramme de poids frais de germes.

Quant à la quantité de virus, elle est évaluée sérologiquement par la recherche de la limite de dilution en présence d'un antisérum spécifique.

En examinant les résultats de ces déterminations, consignés dans le graphique ci-contre, on remarque que chez les plantes saines la quantité d'anthocyane croît régulièrement à partir du moment où le germe est irradié et passe de 35 au temps o, à 86 après 48 h et 111 après 120 h d'éclairement. Chez la plante malade par contre, cette synthèse est d'abord très lente; en effet la quantité d'anthocyane passe ici de 19 au temps o à 31 au temps 48 h, puis elle augmente très rapidement après la 48e heure pour atteindre 114 au temps 120 h, c'est-à-dire une valeur absolument comparable à celle des plantes saines.

Si nous examinons maintenant la synthèse du virus, nous constatons que c'est précisément pendant les 48 premières heures qu'elle est très intense, puisque la dilution-limite passe de 1/32 à 1/128; puis elle devient stationnaire.

Il semble donc que la synthèse du pigment anthocyanique soit inhibée pendant que le virus se développe. Or, Thimann [4], à la suite de ses travaux sur la synthèse des anthocyanes chez *Spirodela oligorhiza* a été amené à penser que cette synthèse met en jeu une base purique ou pyrimidique à un stade encore non déterminé de cette synthèse.

On peut donc supposer que le virus, au cours de sa multiplication, interfère avec la synthèse des anthocyanes en détournant à son profit ou en inhibant l'action des bases puriques et pyrimidiques qui, normalement, interviennent dans la synthèse des pigments anthocyaniques.

(1) C. Martin et J. Quemener, *C. R. Acad. Agric.*, 42, 1956, p. 426.
(2) G. M. Robinson et R. Robinson, *Biochem. J.*, 25, 1931, p. 1687.
(3) K. V. Thimann et Y. H. Edmondson, *Arch. Biochem.*, 22, 1949, p. 33.
(4) K. V. Thimann et B. S. Radner, *Arch. Biochem. and Biophys.*, 59, 1955, p. 511.
(5) C. Martin et G. Morel, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2283.

(*Laboratoire de Pathologie végétale, I. N. R. A., Versailles.*)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Influence des composants de quelques huiles essentielles sur leur acétylation en milieu phosphorique.* Note (*) de MM. **Pierre Mesnard** et **Michel Bertucat**, présentée par M. René Fabre.

L'anhydride acétique, en présence d'acide phosphorique, réagit sur les alcools tertiaires, mais aussi sur quelques fonctions. C'est pourquoi les huiles essentielles présentent généralement un indice d'acétylation phosphorique supérieur à l'indice d'acétylation pyridinée, en rapport avec leur composition.

La teneur d'une huile essentielle en dérivés hydroxylés est déterminée actuellement par acétylation pyridinée, c'est-à-dire par action de l'anhydride acétique en présence de pyridine, suivant la méthode de Verley-Boelsing [1]-Delaby [2]. Mais, alors que les alcools primaires et secondaires, les phénols, sont correctement estérifiés, les alcools tertiaires échappent en majeure partie au titrage. C'est pourquoi nous avons naguère proposé [3] une nouvelle méthode d'acétylation, l'acétylation phosphorique, dont nous rappellerons brièvement la technique. Dans une fiole d'Erlenmeyer sèche, bouchant à l'émeri, on introduit 0,25 à 0,50 g de substance, puis 5 ml d'un réactif acétylant, obtenu en mélangeant dans l'ordre : acide phosphorique à 80 %, 15 gouttes; anhydride acétique : 10 ml; dioxanne : 20 ml. On bouche, agite. Après 24 h de contact à la température ordinaire, on ajoute 15 ml de pyridine (pour permettre l'hydrolyse totale de l'anhydride en excès) et laisse au repos 1 à 2 mn. Après addition de 50 ml d'eau distillée, on attend 5 mn; le dosage est alors effectué au moyen d'une solution 0,5 N d'hydroxyde de sodium. La différence avec un essai témoin donne le nombre de millilitres de solution alcaline correspondant à l'anhydride utilisé par l'huile essentielle. La définition de l'indice d'acétylation phosphorique est la même que celle de l'indice d'acétylation pyridinée.

La plupart des alcools tertiaires sont acétylés dans ces conditions (y compris la terpine, qui résiste à l'estérification en présence de pyridine). Cependant le linalol et le nérolidol ne sont pas acétylés au-delà de 75 % environ.

Par ailleurs différentes fonctions sont capables de réagir avec l'anhydride acétique en présence d'acide phosphorique, bien qu'elles soient inactives en présence de pyridine : fonctions éthylénique, aldéhyde et quelquefois éther-oxyde.

Il est donc à prévoir que les huiles essentielles ne se comporteront pas de la même façon suivant la méthode employée et que, d'autre part, les alcools tertiaires ne seront pas les seuls composants à intervenir au cours de l'acétylation phosphorique. Nous avons vérifié le rapport existant entre leur nature et la différence entre les deux indices. Les résultats que

nous avons obtenus sur un certain nombre d'essences nous permettent de les ranger en quatre groupes.

GROUPE I.

Essence.	n_D^{20}.	Indice acétylation pyridinée.	Indice acétylation phosphorique.
Girofle	1,533	318	318
Origan	1,509	314	314
Thym	1,498	312	312
Anis	1,554	2	2 à 6
Badiane	1,555	2	2
Persil	1,512	1	1 à 6

GROUPE II.

Essence.	n_D^{20}.	Indice acétylation pyridinée.	Indice acétylation phosphorique.	Cause de la différence.
Coriandre	1,463	48	192	Linalol
Lavande	1,458	2	78	»
Lavandin	1,462	2	69	»
Cèdre	1,509	6	24	Cédrol
Aspic	1,465	2	104	Linalol-Camphène
Néroli	1,468	36	128	Linalol-Nérolidol-Carbures terpéniques
Orange	1,472	0 à 6	14	Linalol-Terpinéol-Limonène
Géranium	1,4671	158	218	Linalol-Carbures
Eucalyptus	1,461	1	36	Terpinéol-Carbures-Eucalyptol
Niaouli	1,469	36	125	Terpinéol-Pinène-Eucalyptol
Citron	1,4741	6	62	Linalol-Citral-Citronellal-Carbures terpéniques
Rose	1,4635	283	316	Linalol-Citral-Aldéhyde nonylique

GROUPE III.

Essence.	n_D^{20}.	Indice acétylation pyridinée.	Indice acétylation phosphorique.	Cause de la différence.
Élémi	1,4782	0 à 6	66	Carbures terpéniques
Genièvre	1,481	28	90	» »
Menthe	1,4628	167	183	» »
Santal	1,5063	226	248	Santalène
Sassafras	1,530	1	18	Safrol (fonction éthylénique)
Térébenthine	1,471	2	60	Pipène-Nopinène
Pin sylvestre	1,4708	18	43	Pipène-Nopinène-Carène
Chenopodium	1,479	46	122	Ascaridol (fonction éthylénique) Eucalyptol
Romarin	1,472	30	96	Carbures terpéniques-Eucalyptol

GROUPE IV.

Essence.	n_D^{20}.	Indice acétylation pyridinée.	Indice acétylation phosphorique.	Cause de la différence.
Citronnelle	1,469	204	283	Citronellal
Cannelle de Ceylan	1,590	62	622	Aldéhyde cinnamique
» de Chine	1,595	2	678	» »

Le premier rassemble les essences à indices identiques : elles contiennent, soit des phénols qui réagissent aussi bien en milieu phosphorique qu'en milieu pyridiné, soit des éthers-oxydes inactifs dans les deux cas.

Pour les autres groupes l'indice phosphorique est supérieur, comme le montre le tableau précédent où sont indiqués les composants qui en sont la cause.

Pour les essences du deuxième groupe, la différence entre les deux indices est due aux alcools tertiaires, seuls ou associés à des carbures éthyléniques, et, éventuellement, à de l'eucalyptol ou des aldéhydes.

Le troisième groupe est celui des essences riches en carbures éthyléniques, et quelquefois en eucalyptol.

L'acétylation phosphorique du quatrième groupe doit être rapportée aux aldéhydes.

L'indice d'acétylation phosphorique constitue de plus un nouveau critère qui, concurremment avec l'indice d'acétylation pyridinée, permet d'apprécier la qualité d'une huile essentielle et d'en préciser la nature. C'est ainsi que les essences de rose et de géranium, les essences de niaouli et d'eucalyptus, les essences de cannelle de Chine et de cannelle de Ceylan, sont nettement différenciées par leurs indices d'acétylation. Il y a lieu de remarquer que l'essence de cannelle de Chine, plus riche en aldéhyde, possède un indice phosphorique plus élevé que l'essence de cannelle de Ceylan qui, de son côté, s'acétyle davantage en milieu pyridiné, par suite de la présence d'eugénol.

Conclusion. — L'anhydride acétique, en présence d'acide phosphorique, réagit sur les alcools tertiaires, mais aussi sur quelques fonctions. C'est pourquoi les huiles essentielles présentent généralement un indice d'acétylation phosphorique supérieur à l'indice d'acétylation pyridinée, en rapport avec leur composition.

(*) Séance du 5 mai 1958.

(1) VERLEY et BOELSING, *Ber.*, 34, 1901, p. 3354; VERLEY, *Bull. Soc. Chim.*, 43, 1928, p. 1287.

(2) DELABY et SABETAY, *Bull. Soc. Chim.*, 1935, p. 1716.

(3) BERTUCAT, *Thèse doct. Pharmacie* (État), Bordeaux, 1957.

(*Laboratoire de Chimie,
Faculté de Médecine et de Pharmacie de Bordeaux.*)

PATHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur l'étiologie du chancre suintant du Peuplier* (1).

Note de M. MICHEL RIDÉ, présentée par M. Philibert Guinier.

Le chancre suintant du Peuplier sévit plus particulièrement dans le Nord et le Nord-Est de la France sur le Peuplier dénommé communément

Peuplier régénéré : *Populus* × *euramericana* (Dode) Guinier cv. « regenerata ».

L'extériorisation des premiers symptômes coïncide avec la période de débourrement et est remarquable sur les rameaux d'un ou deux ans. Au niveau des entre-nœuds, des zones légèrement boursouflées se craquèlent. Il en perle un exsudat visqueux, blanchâtre, caractéristique de la maladie. Cette exsudation se produit également au niveau des lenticelles ainsi qu'à l'empâtement de nombreux bourgeons. En coupe transversale, et avant tout phénomène de déchirure, le cortex, le liber et, souvent, une partie du cambium présentent au niveau des zones renflées un aspect translucide. Ceci correspond à la présence de zooglées bactériennes dans les espaces intercellulaires de ces tissus.

Les craquelures situées au niveau des entre-nœuds ou à la base des bourgeons peuvent s'ouvrir largement. Deux évolutions sont alors possibles : ou bien la mort de la partie distale des pousses attaquées survient par suite de l'intensification de la nécrose intéressant le cortex, le liber et le cambium; ou bien il se produit une tentative de processus cicatriciel provoquant la formation de bourrelets subérifiés très tourmentés. Il s'agit du stade *chancre*, dont l'activité peut se poursuivre d'année en année jusqu'à ceinturage et mort de l'organe qui le porte. Ceci provient de la présence, en deçà du bourrelet de subérisation, de zooglées bactériennes ayant échappé au phénomène réactionnel de défense du végétal. Les bactéries sont alors capables de reprendre leur activité au printemps suivant, ce phénomène étant intimement lié à la reprise de l'activité cambiale.

Les recherches sur l'étiologie du chancre suintant du Peuplier ont fait l'objet de nombreux travaux, mais dans aucun cas on ne semble être parvenu à reproduire le cycle évolutif complet à l'aide d'une culture pure d'un seul organisme. En 1905, Delacroix ([2]) décrit sommairement une bactérie, *Micrococcus populi*, dans laquelle il voit l'agent causal de la maladie. Regnier ([3]), en 1919, passe en revue les symptômes de l'affection et pense pouvoir attribuer à certains insectes un rôle dans la propagation du chancre suintant. Koning ([4]), en 1938, tient *Pseudomonas rimæfaciens* pour responsable de la maladie sans toutefois la reproduire à partir d'une culture pure de cet organisme. Lansade ([5]), en 1946, isole une souche de *Pseudomonas syringæ* qui provoque des lésions corticales et des dépérissements de jeunes pousses; l'inoculation de cet organisme ne paraît pas aboutir à la formation de lésions évolutives. Dowson et Sabet ([6]), en 1952, reconnaissent en *Pseudomonas syringæ* f; sp. *populea* l'agent du chancre bactérien du Peuplier, mais ils ne peuvent obtenir de lésions chancreuses que par inoculation du microorganisme en présence de filtrat stérile de l'exsudat naturel; la période de sensibilité de l'arbre se situerait, selon ces

auteurs, du mois d'avril au mois de juin. Van den Ende (7), en 1953, aboutit aux mêmes conclusions que Sabet et Dowson.

En 1956 et 1957, nous avons isolé, sur des rameaux âgés d'un ou deux ans de *Populus* × *euramericana* (Dode) Guinier cv. « regenerata », et à partir de zones translucides corticales mises à nu par éclatement des tissus superficiels, une bactérie que nous tenons pour responsable du chancre suintant du Peuplier.

Cet organisme a été également isolé à plusieurs reprises à l'état pur, en hiver et au printemps, à partir de fragments de tissus prélevés immédiatement sous les bourrelets réactionnels de chancres évolutifs de trois ou quatre ans, aussi bien sur *Populus* × *euramericana* (Dode) Guinier cv. « regenerata » que sur *Populus tremula* L.

Reproduction du cycle complet de la maladie. — L'organisme obtenu en culture pure a été inoculé mensuellement depuis deux ans, par scarification tangentielle dans les entre-nœuds ou par blessure de l'empattement de bourgeons de *Populus* × *euramericana* cv. « regenerata ». Parallèlement était inoculé l'exsudat naturel conservé par une méthode de refroidissement rapide, exsudat qu'on sait capable de reproduire la maladie. Des blessures témoins ont été provoquées.

L'indice de réactivité obtenu avec la culture pure est en tout point comparable à celui de l'exsudat naturel, et même quelquefois supérieur.

Les inoculations, réalisées du mois d'avril à la fin du mois de juillet, se traduisent, dans les deux ou trois mois qui suivent, par l'apparition d'un faciès chancreux typique dès la première année. Les chancres obtenus poursuivent leur évolution l'année suivante, pendant la même période, en synchronisme avec l'activité cambiale.

Par contre, les inoculations réalisées de la fin du mois d'août au mois de décembre n'extériorisent pas de faciès chancreux la première année. Mais au printemps suivant, on constate que les tissus corticaux et libériens se gonflent et deviennent translucides. Des craquelures se forment et libèrent au mois de mars l'exsudat visqueux typique de la maladie. Certaines de ces craquelures évolueront en chancre. Dans d'autres cas, on assistera à la mort de la partie distale du rameau inoculé.

On a, d'autre part, déposé à l'automne, à la surface de cicatrices foliaires fraîches, une culture pure de bactérie. Au printemps suivant, l'empattement du bourgeon se craquèle et il en exsude le liquide signalé plus haut. On a ainsi pu mettre en évidence le rôle joué par les cicatrices foliaires fraîches, comme porte d'entrée naturelle pour la bactérie à l'automne.

Caractères de l'organisme pathogène. — La bactérie responsable du chancre suintant échappe à l'isolement classique par la méthode des dilutions. Un fragment de tissu est nécessaire à son démarrage. Les sous-cultures

peuvent être ensuite libérées de la présence du fragment, à condition de réaliser des ensemencements massifs.

Cette bactérie est un bâtonnet ovoïde court, Gram négatif, dépourvu de flagelles, possédant un corps d'inclusion unique paraissant participer à la division cellulaire.

Elle produit des colonies crème et un matériel muqueux très abondant sur des milieux à base d'extrait de levure et de peptone. Sa vitalité est courte à la température du laboratoire.

Cet organisme possède un métabolisme déficient et son parasitisme étroit en est sans doute une des manifestations. Il ne répond pas aux méthodes tests préconisées dans l'étude de la consommation des glucides. Si l'on adjoint, par contre, au milieu de base standard, un extrait de levure ou une peptone, la bactérie se développe lentement avec une légère formation d'acide sur glucose, galactose, mannose, lactose, saccharose, maltose; il n'y a pas de dégagement gazeux. Le xylose, l'arabinose, la salicine, l'æsculine, la dextrine, l'inuline et le glycérol ne sont pas attaqués.

La gélatine n'est pas liquéfiée, le lait est inchangé. Il n'y a aucun dégagement d'hydrogène sulfuré sur milieu peptoné, aucune transformation des nitrates en nitrites. La tolérance au chlorure de sodium est faible et l'activité tyrosinase nulle. On ne remarque aucune production d'indol sur milieu au tryptophane.

Son pH optimum se situe aux alentours de 6,5 et la température de 23-24° paraît correspondre à son optimum de développement.

Nous proposons de classer cette bactérie nouvelle dans le genre *Aplanobacterium* (Smith) Tesic de la classification des bactéries phytopathogènes (Magrou 1949, Tesic 1957), genre caractérisé par des organismes immobiles, Gram négatifs, asporulés. Étant donnée sa grande spécificité vis-à-vis du genre Populus, *Aplanobacterium populi* n. sp. paraît convenir pour la dénomination de cet organisme.

(1) Une partie importante de ce travail a été réalisée avec la collaboration technique de M. Jean-Pierre Prunier.

(2) G. Delacroix, *Bull. Off. Rens. Agric.*, n° 11, 1906, p. 1349.

(3) R. Régnier, *Comptes rendus*, 169, 1919, p. 85.

(4) H. C. Koning, *Med. Phyt. lab.* « *Willie Commelin-Scholten* » *Baarn*, 14, 1938, p. 3-42.

(5) M. Lansade, *Ann. Epiphyt.*, 1946, p. 24-39.

(6) W. J. Dowson et K. A. Sabet, *Ann. Appl. Biol.*, 39, 1952, p. 609.

(7) G. Van den Ende, *Med. Neder. Heid.* « *Willie Commelin Scholten* » *Baarn*, 16, 1953.

(*Station Centrale de Pathologie végétale, I. N. R. A, Versailles.*)

PHYSIOLOGIE. — *Le mécanisme de la mort en hypothermie.*

Note de MM. **Charles Kayser** et **Robert Richert**, présentée par M. Léon Binet.

Si l'on prend l'arrêt cardiaque comme test de la mort en hypothermie, on constate que le rôle de la respiration est essentiel dans le mécanisme de la mort : déjà en 1876, Horvath [1] avait vu que l'emploi de la respiration artificielle abaisse considérablement la température léthale du chien et du lapin. Lutz (1943) [2], Lutz et von Werz (1945) [3] attribuent le mécanisme de la mort en hypothermie à la déviation à gauche de la courbe de dissociation de l'oxyhémoglobine. Cette conception a été rejetée, car si ce mécanisme jouait, on devrait s'attendre à une modification de la différence artério-veineuse en oxygène entre le sang coronaire prélevé à l'état d'euthermie ou d'hypothermie. Il n'en est rien comme l'a démontré Penrod en 1951 [4] : le myocarde retire autant d'oxygène du sang en hypothermie à 21° qu'à 37° C. S'il existe un rapport de cause à effet entre la perturbation respiratoire et l'arrêt du cœur en hypothermie, il faut le chercher ailleurs. En 1953, Popovic [5] conclut que la mort par arrêt du cœur en hypothermie est bien la conséquence d'une perturbation respiratoire, elle-même conséquence d'une diminution de l'excitabilité des centres respiratoires; il arrive à cette conclusion puisqu'il voit qu'effectivement, l'animal refroidi cesse d'abord de respirer et que son cœur ne s'arrête qu'ultérieurement; il voit, en outre, que le fait de respirer un mélange gazeux constitué de 97 % d'oxygène et de 3 % d'acide carbonique abaisse la température léthale. Les résultats de Popovic cadrent bien avec ceux obtenus en 1955 par Ruhe et Horn [6] au cours d'expériences d'hypothermie par « réfrigération interne ». Ces auteurs réalisent l'hypothermie par réfrigération extracorporelle du sang; ils font ensuite passer le sang refroidi tantôt d'abord par la tête (par la carotide), tantôt d'abord par le cœur (par la jugulaire). Ils constatent une dépression de la respiration pour une température de 16° C du cerveau, tandis que l'électrocardiogramme (E. C. G.) présente des anomalies quand le sang froid parvient d'abord au cœur.

Au cours de nos recherches antérieures, nous avons vu avec Hiebel en 1952 [7] que les ondes cérébrales s'arrêtent chez le Rat curarisé sous respiration artificielle et refroidi en chambre froide, quand la température du cortex cérébral est de 15°,1, celle du côlon de 18,8° C et que le cœur présente encore 62 battements par minute; l'arrêt du cœur a lieu dans les mêmes conditions expérimentales quand la température du côlon est tombée à 12,5° C.

Nous avons repris ces expériences sur 15 rattes de 200 g $\pm$ 7,0 de la

souche Wistar de notre élevage. Nous enregistrons le corticogramme (E. E. G.) en dérivation pariétale, l'E. C. G., en dérivation langue-anus, la fréquence respiratoire, les températures du cortex, de la base du cerveau, du côlon et parfois du cœur (sonde œsophagienne). Toutes les mesures de température se font à l'aide de couples cuivre-constantan. La température de la base du cerveau est mesurée à 8,5 mm de la surface crânienne ou par introduction de la sonde par la cavité orbitaire préalablement trépanée. L'E. E. G., l'E. C. G. et la respiration sont inscrits sur le corticographe Alvar. Les mouvements respiratoires sont recueillis à l'aide d'une sonde constituée par un condensateur de capacité variable. Ce condensateur est placé dans un pont alimenté par un hétérodyne modulé.

Les animaux sont anesthésiés au « Nembutal » (0,2 ml en injection intrapéritonéale de la solution à 0,5 %); on injecte du sulfate d'atropine (0,1 ml de la solution à 0,1 %) pour éviter l'encombrement bronchique. Dans les expériences de curarisation, on a utilisé la tubocurarine (0,2 ml de la solution à 1 %). Le refroidissement se fait en chambre froide à + 5,0° C.

Les résultats expérimentaux peuvent se résumer ainsi :

Les ondes cérébrales disparaissent dans toutes les expériences, en présence ou en l'absence de curare, pour une température de 15,6° C (nombre des mesures, $N = 15$; écart-type, $\sigma = 1,8$) de la base du cerveau. La respiration s'arrête à la même température ($N = 10$, $\sigma = 2,4$). Cette température est presque identique à celle notée par Ruhe et Horn dans des conditions expérimentales très différentes. La respiration spontanée et les ondes cérébrales s'arrêtent donc pour la même température de la base du cerveau. Moins de 1 mn après, l'E. C. G. présente des anomalies considérables : temps de conduction auriculo-ventriculaire très allongé, inversion de la polarité de l'accident P, apparition de foyers d'excitation ectopique, bloc 2/1 à 4/1 atrio-ventriculaire. Les perturbations de l'E. C. G. apparaissent comme la conséquence de l'arrêt respiratoire, car sous respiration artificielle après curarisation, les anomalies de l'E. C. G. n'apparaissent que pour une température de la base du cerveau de 10°,6 ($N = 5$, $\sigma = 0,29$) ou 11,0° C, température du cœur.

Quand on réchauffe l'animal refroidi, on voit les ondes cérébrales reparaître à la température de 23°,1 de la base du cerveau ($N = 12$, $\sigma = 2,4$); les premiers mouvements respiratoires spontanés ne se manifestent que pour une température de la base du cerveau de 26,1° C ($N = 10$, $\sigma = 1,8$).

Il ressort de ces expériences que la température critique de 15°,6 (base du cerveau) déclenche simultanément l'arrêt des ondes cérébrales et l'arrêt respiratoire. Ce résultat, rapproché de ceux de Popovic et Ruhe et Horn, nous conduit à interpréter les accidents cardiaques prémortels de l'animal anesthésié et refroidi comme la conséquence de l'arrêt respiratoire. Il faut opposer à ces accidents cardiaques ceux qui n'apparaissent

qu'à une température inférieure chez les animaux en respiration artificielle. Le synchronisme de l'extinction de l'activité encéphalique électrique et de l'arrêt respiratoire chez l'animal respirant spontanément nous fait conclure qu'il s'agit d'une suppression fonctionnelle par le froid des formations réticulées bulbo-mésencéphaliques responsables et de la respiration et de l'activation des ondes cérébrales.

(1) A. Horvath, *Pflügers Arch. ges. Physiol.*, 12, 1876, p. 278-282.
(2) W. Lutz, *Klin. Wschr.*, (II), 1943, p. 727-733.
(3) W. Lutz et R. von Werz, *C. I. O. S., U. S. Army*, juillet 1945, Appendice, 3 p. 24-37.
(4) K. E. Penrod, *Amer. J. Physiol.*, 164, 1951, p. 79-85.
(5) V. Popovic, *Acta med. jugoslav.*, 7, 1953, p. 40-62.
(6) C. H. Ruhe et R. H. Horn, *Amer. J. Physiol.*, 182, 1955, p. 325-330.
(7) Ch. Kayser et G. Hiebel, *La Presse Méd.*, 80, 1952, 60e année, p. 1699-1702.

(*Institut de Physiologie de la Faculté de Médecine de Strasbourg.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Corticotrophines d'origine bactérienne. Pouvoir corticotrope spécifique des endotoxines* (1). Note de MM. **Louis Chedid** et **Fernand Boyer**, présentée par M. Robert Courrier.

Alors que d'innombrables substances peuvent agir sur la surrénale de manière non spécifique, des endotoxines possèdent un pouvoir corticotrope véritable. Cette très grande activité, comparable à celle des corticotrophines hypophysaires, peut être dissociée des effets toxiques de ce produit microbien.

Nous avions constaté que certaines endotoxines provoquent l'hémorragie de la surrénale chez le Rat nouveau-né, bien qu'à cet âge son hypophyse soit incapable de répondre à l'agression (2).

Tonutti a démontré depuis que les endotoxines produisent des réactions surrénaliennes chez l'animal hypophysectomisé, tandis que les exotoxines, comme toutes les agressions non spécifiques, n'agissent que si l'hypophyse est présente (3).

D'autres auteurs ont recherché des corticotrophines d'origine non hypophysaire (4), (5) et certains d'entre eux ont constaté que des extraits bactériens ou fongiques étaient capables de diminuer l'ascorbie surrénalienne de l'hypophyséoprive. Pour ces auteurs, ces extraits contiendraient l'hormone corticotrope (ACTH) ou du moins des polypeptides de structure voisine (6).

Les résultats que nous apportons ici concernent le pouvoir corticotrope de deux antigènes glucido-lipidiques extraits par la méthode de Boivin (7) de germes à Gram négatif (*Salmonella Typhi* et *Salmonella enteritidis*).

L'activité hormonale a été mesurée par :

a. la déplétion en acide ascorbique des surrénales de Rat;

b. l'élévation du taux de glycogène hépatique chez le Rat;

c. l'augmentation de la résistance de la Souris aux endotoxines.

Nos expériences démontrent :

1° que l'antigène glucido-lipidique injecté par voie intra-péritonéale possède une action corticotrope 10 à 20 fois supérieure à celle d'une préparation commerciale d'ACTH;

2° que la détoxification partielle de ce produit ne fait pas disparaître son activité corticotrope.

1. Détoxification de l'antigène glucido-lipidique. — L'endotoxine mélangée à du sérum sanguin et conservée dans une étuve de 37° perd une partie de sa toxicité dès les premiers jours et cette détoxification s'accentue avec le temps. C'est ainsi que le produit mélangé avec du sérum (EDS) se révèle 10 à 20 fois moins toxique que l'endotoxine conservée en solution aqueuse lorsqu'on les injecte à des souris normales ou surrénalectomisées.

Ce même mélange (EDS) est essayé du point de vue corticotrope en comparaison avec l'endotoxine.

2. Action corticotrope de l'endotoxine et du mélange détoxifié (EDS). — 1° *Mesure de l'ascorbie surrénalienne chez le Rat prétraité à l'hydrocortisone.* Nous avons utilisé la méthode de Porter, décrite par Mialhe-Voloss et Stutinsky ([8]), qui consiste à mettre au repos le couple hypothalamo-hypophysaire du Rat par une injection d'hydrocortisone et d'injecter ensuite les différents produits par voie intra-péritonéale. Dans ces conditions seules l'ACTH et certaines substances hypophyso-stimulantes provoquent la baisse de l'ascorbie surrénalienne. Le taux d'acide ascorbique des rats traités a été comparé à celui de témoins recevant de l'hydrocortisone seulement (groupe II), sauf dans les cas de surrénalectomie en deux temps, où la première surrénale sert de témoin (groupe I).

Tableau I.

	Traitement.		Nombre d'animaux.	Acide ascorbique (% de déplétion).	p (*).
I.	Témoins sans hydrocortisone		6	−32	<0,01
	» avec »		6	+14	–
II.	Toxine diphtérique 30 unités		5	0	–
	Anatoxine diphtérique 30 unités		5	0	–
	A. C. T. H.	0,5 unités	4	− 9	>0,1
		1 »	4	− 5	>0,1
		2,5 »	4	− 8	>0,1
		5 »	9	−41	<0,02
	Endotoxine	0,05 mg	5	−19	–
		0,1 »	5	−14	–
		0,2 »	15	−45	<0,01
		0,5 »	30	−40	<0,01
	E. D. S.	0,2 »	5	−23	<0,2
		0,5 »	25	−23	<0,02

(*) p, degré de probabilité, d'après le test de Student.

On voit sur ce tableau que la surrénalectomie unilatérale qui constitue une agression importante (32 % de chute) ainsi que d'autres agressions non spécifiques (anatoxine et toxine diphtériques), sont sans effet chez l'animal prétraité à l'hydrocortisone. Au contraire l'ACTH, l'endotoxine et l'EDS sont très actifs. 0,2 mg d'endotoxine possède la même activité que cinq unités d'hormone (pesant plus de 5 mg), cependant que l'endotoxine détoxifiée provoque une chute moins constante et moins importante.

2° *Élévation du taux de glycogène hépatique.* — L'augmentation du glycogène hépatique chez des rats sacrifiés 16 h après l'injection par voie intra-péritonéale des produits a été dosée par la méthode de Somogyi modifiée par Pabst ([9]).

Les résultats consignés dans le tableau II montrent que l'EDS possède une action corticotrope plus marquée que l'endotoxine. Ces résultats sont en contradiction avec la chute de l'acide ascorbique dans les surrénales. Nous pensons qu'ils peuvent s'expliquer par l'action plus lente de l'endotoxine mélangée au sérum. Cette action n'apparaît pas complètement dans un temps aussi court que celui nécessaire pour mesurer l'ascorbie surrénalienne.

TABLEAU II.

		Nombre d'animaux.	Glycogène hépatique (mg/100 g poids corporel).
Témoins (*) (mâles)		15	2,3
Endotoxine 0,5 mg	(mâles)	15	2,5
	(femelles)	7	3,4
E, D. S. 0,5 mg	(mâles)	15	4,6
	(femelles)	7	10,3
A. C. T. H. 5 unités (mâles)		10	4,7

(*) Ont reçu 0,5 mg de sérum de cheval.

3° *L'EDS augmente la résistance des souris aux endotoxines.* — L'injection de 0,1 mg d'EDS protège des souris — comme le fait la cortisone — contre une dose d'endotoxine qui est mortelle pour tous les témoins ainsi que pour des souris traitées à l'ACTH (une à deux unités).

En conclusion, l'injection de faibles doses (en poids, 20 fois moins que l'ACTH) d'endotoxine provoque une chute très marquée de l'acide ascorbique surrénalien.

Un échantillon détoxifié par contact prolongé avec du sérum sanguin perd une grande partie de sa toxicité tout en conservant son pouvoir corticotrope.

L'action corticotrope très nette de l'antigène glucido-lipidique ne semble donc pas liée à sa toxicité.

([1]) Document retiré du pli cacheté n° 13.672 déposé le 20 mai 1957 ouvert à la demande des auteurs le 28 avril 1958.

([2]) L. GUYON, L. CHEDID et F. BOYER, *Ann. Endocrin.*, 13, 1952, p. 752.
([3]) E. TONUTTI, *Recent progress in hormone research*, Acad. Press., New-York, 1953, p. 254.
([4]) Y. TAKEDA, N. KASAI et I. TSUCHIYA, *Jap. J. Exp. Med.*, 21, 1951, p. 337.
([5]) R. D. BARNARD, *Lancet*, 1, 1952, p. 612.
([6]) J. W. NELSON, P. W. O'CONNEL et W. J. HAINES, *Science*, 119, 1954, p. 379.
([7]) A. BOIVIN et L. MESROBEANU, *Rev. Immunol.*, 2, 1936, p. 113.
([8]) C. MIAHLE-VOLOSS et F. STUTINSKY, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 189.
([9]) M. L. PABST, R. SHEPPARD et M. KUIZENGA, *Endocr.*, 41, 1947, p. 55.

(Laboratoire d'Endocrinologie, Collège de France, Chimie Thérapeutique B, Institut Pasteur.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Pseudogestation après injection de progestérone chez la Ratte*. Note de M. **Jean-Jacques Alloiteau** et Mlle **Anne Vignal**, présentée par M. Robert Courrier.

Une injection unique de 10 mg de progestérone est apte à déclencher une pseudogestation chez la Ratte. Il semble en être de même avec des injections de 2 mg répétées pendant 5 jours. Ces faits conduisent à discuter le rôle du corps jaune dans le maintien de l'état fonctionnel hypothalamo-hypophysaire caractéristique de la pseudogestation.

Le corps jaune (C. J.) cyclique de la Ratte ne semble pas fonctionnel; l'excitation mécanique ou électrique du col utérin le rend sécrétant par l'intermédiaire de la prolactine hypophysaire : pendant 12 à 14 jours, il y a diœstrus et interruption des ovulations. Il est remarquable qu'une stimulation aussi fugace (de l'ordre de la seconde) ait des répercussions aussi durables. On peut imaginer deux mécanismes : 1° ou bien l'un quelconque des relais aboutissant à l'hypophyse (ou l'hypophyse elle-même) serait doué d'une « mémoire » et l'hypothalamus en paraît le siège le plus favorable; 2° ou bien la stimulation du col créerait, au niveau hypothalamo-hypophysaire, un état particulier transitoire permettant la sécrétion de prolactine à un taux suffisant à rendre le C. J. fonctionnel; en retour, la — ou les — hormones du C. J. perpétueraient dans le complexe hypothalamus-hypophyse l'état favorable à la sécrétion de prolactine. Chez la Ratte pseudogestante, l'œstrus reparaît 4 jours après ablation des C. J. ([1]); ce fait, qui montre que la sécrétion du C. J. influence l'état hypothalamo-hypophysaire, s'inscrit peut-être en faveur de la seconde hypothèse, moins cependant que l'observation suivante ([2]) : l'injection de 1 mg de progestérone pendant 9 à 11 jours maintient les C. J. sains et, semble-t-il, actifs. La progestérone injectée a-t-elle simplement préservé le C. J. de la destruction, ou n'a-t-elle pas plutôt favorisé la sécrétion de

prolactine ? Dans la deuxième éventualité, dès que le C. J. est devenu fonctionnel, la progestérone qu'il sécrète devrait pouvoir remplacer les injections; autrement dit, un traitement court par la progestérone devrait provoquer une pseudogestation. C'est cette idée que nous avons soumise à l'expérimentation.

MATÉRIEL ET MÉTHODES. — Les Rattes soumises à un frottis quotidien sont généralement pesées chaque jour; une nette prise de poids est un indice de pseudogestation ([3]); des biopsies vaginales ont été prélevées pour examen histologique.

RÉSULTATS. — 1° *Injection de* 2 mg *de progestérone pendant* 5 *jours.* — Ce traitement commencé durant l'œstrus a été appliqué à huit rattes. Six fois le diœstrus atteint ou excède 10 jours, ce qui, joint au gain pondéral, plaide en faveur d'une pseudogestation. Mais celle-ci n'est pas certaine, car le diœstrus peut être dû, soit à l'inhibition durable des ovulations, soit à l'action prolongée de la progestérone sur le vagin; d'où le recours à l'injection unique.

2° *Injection unique de* 4 mg *le jour de l'œstrus.* — Sur dix femelles, deux seulement ont un diœstrus de 11 jours.

3° *Injection unique de* 10 mg. — *a. Au moment de l'œstrus.* — Sur 25 rattes ainsi traitées, 19 ont un diœstrus de 10 à 12 jours; chez 16 de celles-ci, les biopsies au 8-9e jour indiquent une mucification discrète; les courbes de poids sont en faveur d'une pseudogestation. Chez six rattes, le diœstrus n'a duré que 6 ou 7 jours.

b. Un jour avant l'œstrus. — Six des 14 femelles de ce groupe ont un diœstrus de 11 à 12 jours évoquant une pseudogestation malgré l'absence habituelle de mucification 8 jours après l'injection et la modicité des réactions pondérales. Cinq fois le diœstrus n'a duré que de 5 à 7 jours. Trois fois le résultat est discutable.

c. Un jour après l'œstrus. — Sur 14 rattes, trois entrent en diœstrus pour 11 à 13 jours. Chez les autres, il ne dure que de 6 à 8 jours.

De la comparaison de ces trois groupes, il ressort que l'injection unique de progestérone a des effets différents selon la date; faite durant l'œstrus elle a le maximum de chances de déclencher un diœstrus durable. L'assimilation de celui-ci à une pseudogestation n'échappe pas aux critiques formulées pour l'expérience I. C'est ce qui nous a incités à recourir au meilleur test de pseudogestation, le déciduome traumatique.

4° *Déciduome traumatique après dose unique de* 10 mg. — Cinq rattes intactes sont traitées durant l'œstrus. 4 jours plus tard, on passe un fil dans une corne utérine. Après 4 autres jours, on trouve quatre fois de magnifiques déciduomes, vigoureux; une fois l'examen histologique est négatif. D'autre part, six femelles castrées reçoivent pendant 2 jours 1 μg d'œstradiol, le 3e jour 10 mg de progestérone. Les fils passés 4 jours après

ne donnent de déciduomes que chez trois rattes; encore sont-ils en involution très avancée, très différents de ceux de même âge chez la Ratte intacte; des six biopsies faites au 9e jour, une seule montre un vagin mucifié. Il apparaît que, chez les femelles intactes, le bon état des déciduomes — et sans doute le vagin mucifié — sont le résultat d'une sécrétion continue de progestérone par les C. J. : ceux-ci, s'ils ne dépassent pas la taille cyclique, ont souvent à la périphérie les caractères histologiques de C. J. pseudogestatifs.

5° *Chez la Ratte totalement hystérectomisée*, l'excitation mécanique du moignon vaginal ou une injection unique d'œstradiol durant l'œstrus provoquent une pseudogestation anormalement longue, de 20 jours en moyenne ([4]); 11 femelles hystérectomisées, à cycles très réguliers, reçoivent 10 mg de progestérone le jour de l'œstrus; chez sept, les cycles n'ont subi aucune perturbation; mais, chez quatre, s'est installé un diœstrus de 22 jours en moyenne, doublé d'une forte prise de poids. Il nous paraît évident que ce diœstrus ne peut être que la traduction d'une pseudogestation.

Discussion. — L'ensemble des essais réalisés avec une dose unique forte montre que la progestérone peut provoquer une pseudogestation; aux effets déjà connus de la progestérone sur le blocage ou le déclenchement de l'ovulation ([5]), il convient donc d'ajouter cette action sur le système lutéotrophe. Mais il semble discutable de voir dans ces résultats une vérification de notre hypothèse de départ. Sans doute doit-on plutôt avoir présent à l'esprit le fait que certains anesthésiques [chloroforme ([6])] peuvent déclencher une pseudogestation et que, aux doses utilisées, la progestérone peut être anesthésique. Rappelons aussi qu'une autre hormone ovarienne, l'œstradiol, provoque des pseudogestations ([4]), ([7]), surtout si, comme pour la progestérone, l'injection est faite durant l'œstrus.

A raison de 2 mg pendant 5 jours, la progestérone a causé six fois sur huit un diœstrus durable, mais il semble difficile d'administrer la preuve que celui-ci est dû à une pseudogestation (l'aspect cytologique de l'hypophyse de pseudogestation mériterait d'être recherché). Néanmoins, il est probable qu'à ces doses relativement physiologiques et répétées quelques jours, la progestérone est un facteur favorisant l'installation de la pseudogestation; comme c'est également la sécrétion lutéinique qui, au cours de la pseudogestation, inhibe l'ovulation, il apparaît que le C. J. joue un rôle capital dans l'entretien de l'état fonctionnel pseudogestatif à l'échelon hypothalamo-hypophysaire. Cette notion qui conduit à un partage des responsabilités entre C. J. et complexe hypothalamo-hypophysaire, permet de se représenter la pseudogestation, non pas comme un état déterminé une fois pour toutes par le stimulus convenable, mais comme le résultat de relations réciproques continues entre complexe hypothalamo-hypo-physaire et C. J.

(1) (2) T. Mc Keown et S. Zuckerman, *Proc. Roy. Soc.*, (B), 124, 1937, p. 464.
(3) J. R. Brobeck, M. Wheatland et J. L. Strominger, *Endocrinology*, 40, 1947, p. 65.
(4) J. J. Alloiteau, non publié.
(5) J. W. Everett et C. H. Sawyer, *Endocrinology*, 45, 1949, p. 581.
(6) W. W. Swingle et coll., *Amer. J. Physiol.*, 167, 1951, p. 593.
(7) J. J. Alloiteau, *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1957, p. 290.

(*Laboratoire de Morphologie expérimentale et endocrinologie, Collège de France.*)

CYTOLOGIE. — *Les grains de sécrétion des tubes de Malpighi de* Gryllus domesticus (*Orthoptère Gryllidæ*). Note de M. **André Berkaloff**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La structure des tubes de Malpighi des Insectes n'a fait l'objet au microscope électronique, que d'études fragmentaires cependant sa connaissance aiderait beaucoup à la solution de nombreux problèmes que posent encore ces organes, malgré les beaux travaux de Wigglesworth (1) et de Ramsay (2). En effet, comme l'ont montré Tahmisian et Beams sur *Melanoplus differencialis* (3), ces tubes présentent une structure en tout point comparable à celle du tube contourné proximal du rein des Vertébrés; on y observe un système de doubles membranes invaginées à la face externe du tube provoquant une augmentation considérable de la surface cellulaire en rapport avec le milieu intérieur.

Étudiant des tubes de Malpighi au microscope électronique, nous avons remarqué, chez *Gryllus domesticus*, la présence constante de deux catégories de grains. Les uns sont les globules colorés en jaune-vert qui confèrent aux tubes leur teinte générale, les autres sont des grains formés de couches concentriques alternativement peu et très contrastées. Ces grains, du fait de leur taille exiguë, 1,5 μ en moyenne, sont quasiment impossibles à étudier au microscope optique, ce qui est d'ailleurs le cas de presque toutes les granulations de ces tubes.

Deux questions se posent à leur propos, tout d'abord celle de leur nature, ensuite celle de leur origine.

Les résultats obtenus par les méthodes histochimiques classiques semblent indiquer qu'il s'agit de grains formés de dérivés puriques. En effet, nous avons obtenu une réaction de la murexide positive aussi bien sur des tubes traités *in toto* que sur des coupes à la paraffine moyennant certaines précautions. Les tubes traités *in toto* étaient fixés au mélange de Carnoy, dans une goutte de sang de l'insecte, directement sur la lame où était effectué le test. L'action de l'acide nitrique a été réduite au minimum en utilisant un tampon imbibé d'acide et en séchant aussitôt à l'air chaud, ceci afin d'éviter

la dissolution des grains, que nous n'évitons que très partiellement d'ailleurs.

Il est regrettable qu'on ne puisse pas disposer d'une autre réaction moins brutale et plus sûre, ce qui limite beaucoup nos conclusions surtout à l'échelle cellulaire où nous opérons.

Néanmoins, il semble bien qu'il s'agisse de dérivés puriques associés à des protéines comme le montrent la réaction au bleu de bromophénol et la structure même des grains. Il s'agirait donc des grains d'urates classiquement décrits dans les tubes de Malpighi.

Ces grains se forment dans la région périphérique de la cellule contrairement aux grains de pigments qui ne s'y montrent qu'occasionnellement. Ils naissent au sein même du système de doubles membranes à partir de vésicules à paroi simple ressemblant à de très petites vacuoles. Une première couche se dépose sur la face interne de la vésicule comme le montre la planche I. La paroi se décolle alors comme on peut le voir en partie sur la planche II, et sur la nouvelle forme se dépose une nouvelle couche.

Les dépôts sont d'importance inégale. Deux vésicules peuvent se fusionner, si elles sont suffisamment voisines; elle donnent alors un grain double comme en montre la planche IV.

Un fait intéressant à noter est que ces grains se forment par phases simultanées dans une même région d'une cellule. En effet, sur les coupes très fines où les couches sont bien séparées, du moins pour les grains coupés pas trop tangentiellement, la même série de couches se retrouve à partir de la périphérie. Il serait intéressant de trouver la correspondance entre les phases d'accumulation et l'état physiologique de l'Insecte; une étude est d'ailleurs en cours sur ce sujet.

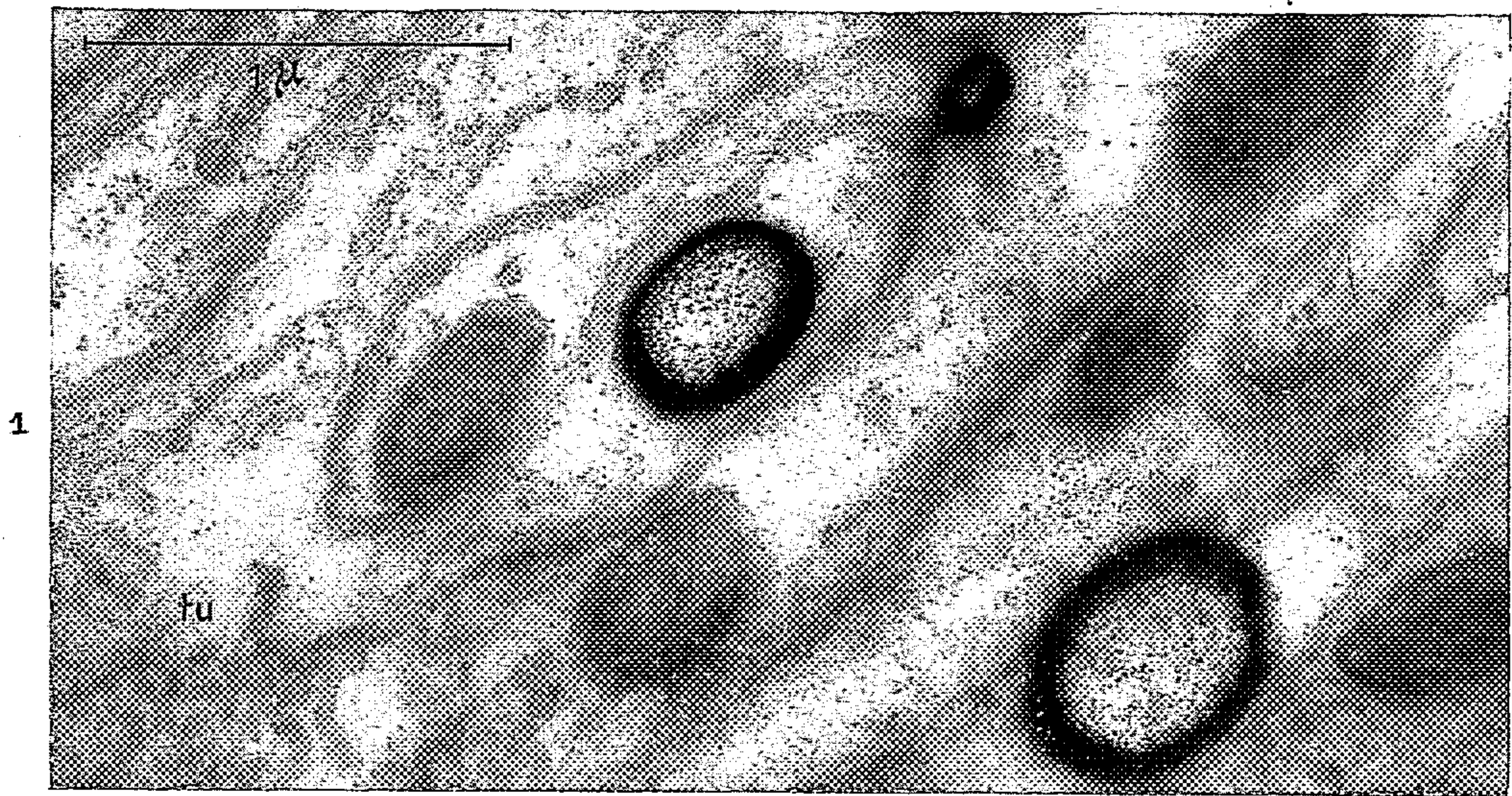
Cette accumulation, commencée dans la région périphérique, se poursuit dans le cytoplasme central quoique à un rythme ralenti puisque la taille n'augmente pratiquement pas, les dernières couches étant très minces. La libération des grains dans le cytoplasme central est rendue possible par la rupture des doubles membranes.

L'élimination des grains, dans la lumière du tube, est effective et marque bien la nature excrétrice de ces grains. Elle s'accompagne de phénomènes de dissolution qui sont probablement des artefacts dus au fixateur. Le fait qu'on puisse observer plusieurs grains en voie d'élimination sur une coupe aussi fine que celles utilisées en microscopie électronique indique d'autre part que l'élimination de tous les grains d'une cellule est quasi-simultanée

Nous avons trouvé des grains identiques chez *Xylocopus violaceus* (Hyménoptère) et chez *Bombus terrestris* (Hyménoptère). Par contre, dans d'autres Insectes, en particulier chez les larves de Libellule, la chenille d'*Arctia caja* (Lépidoptère), la larve de *Calotermes* (Isoptère) et l'adulte

PLANCHE I.

1



2

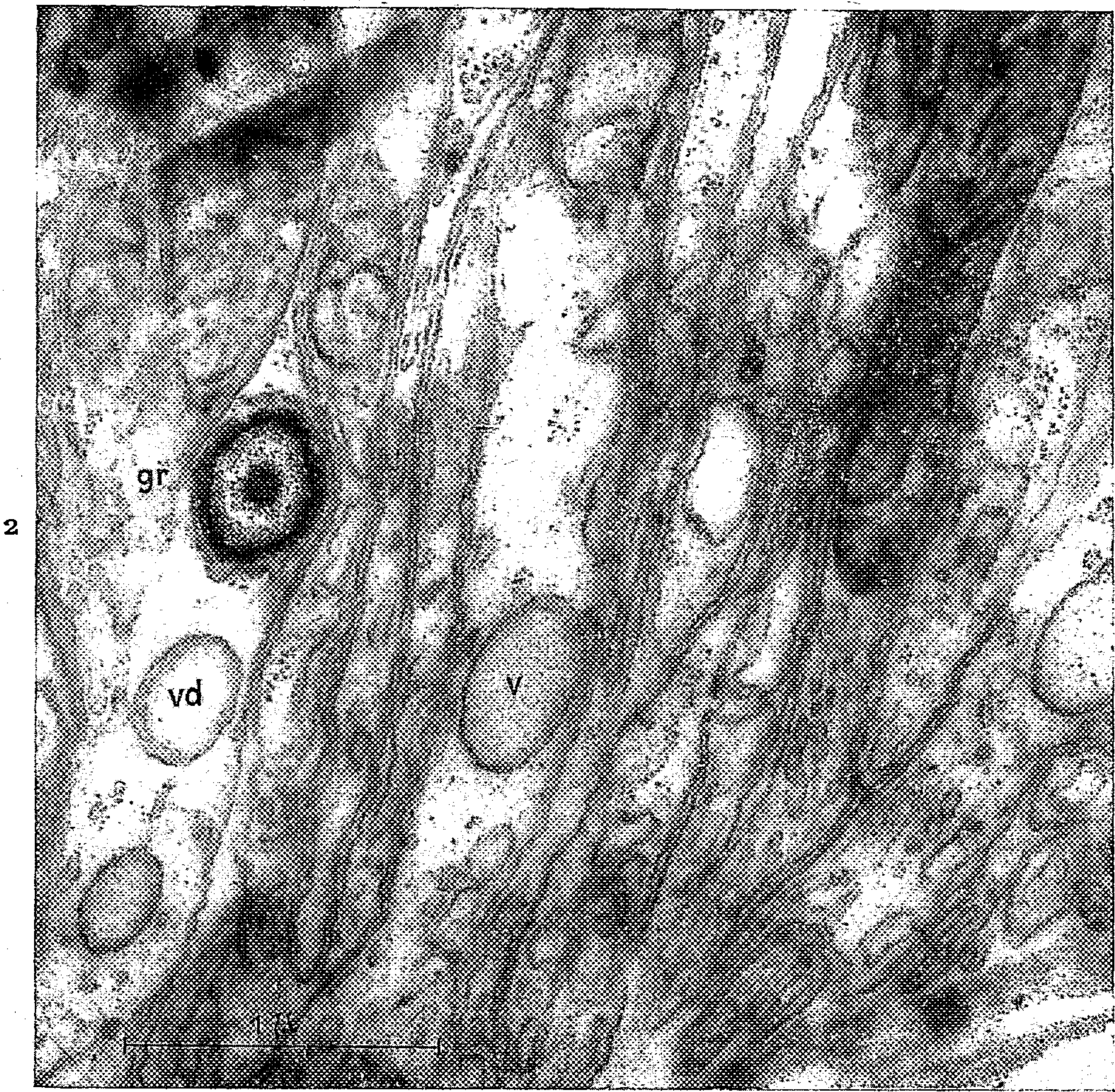


PLANCHE II.

3

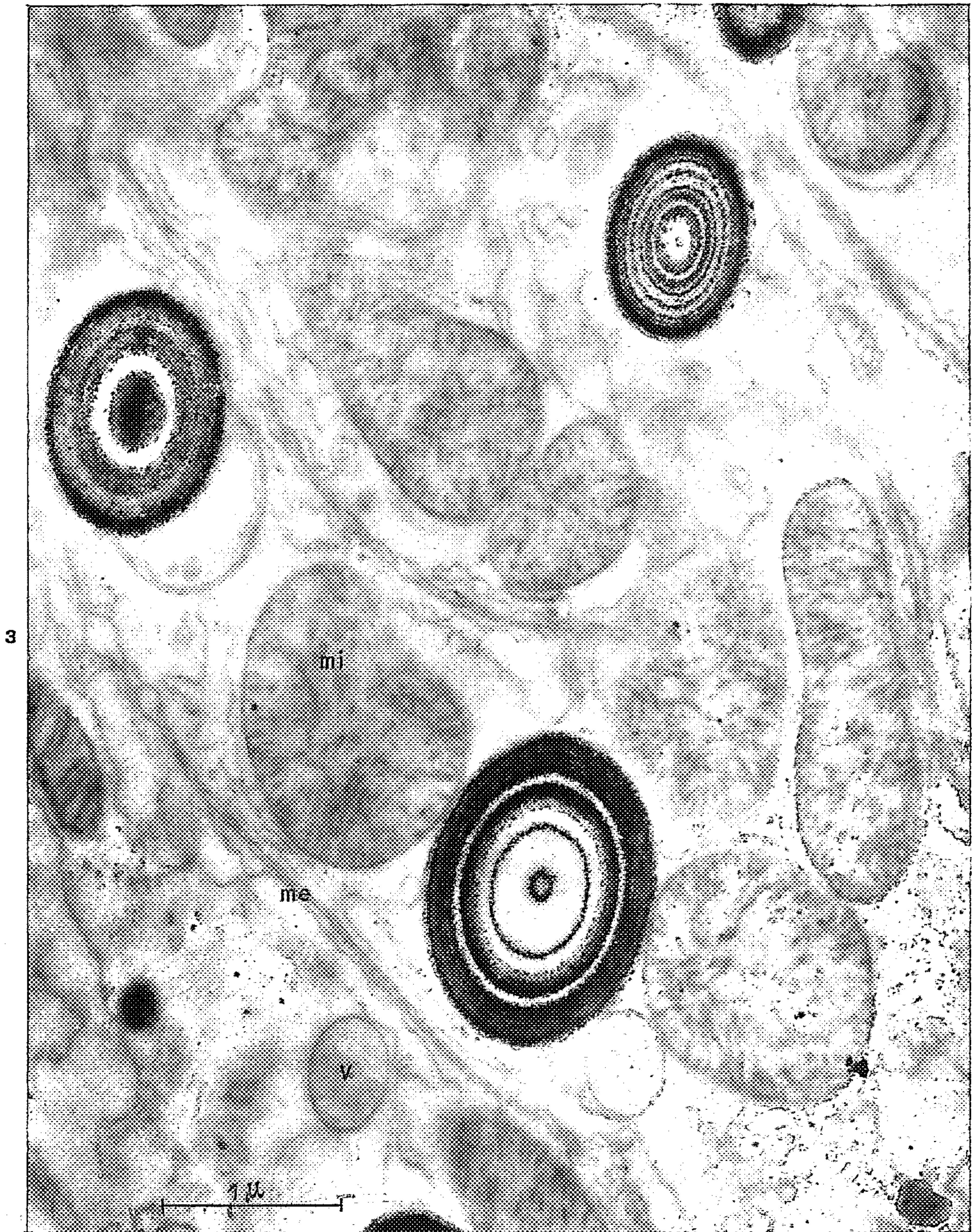
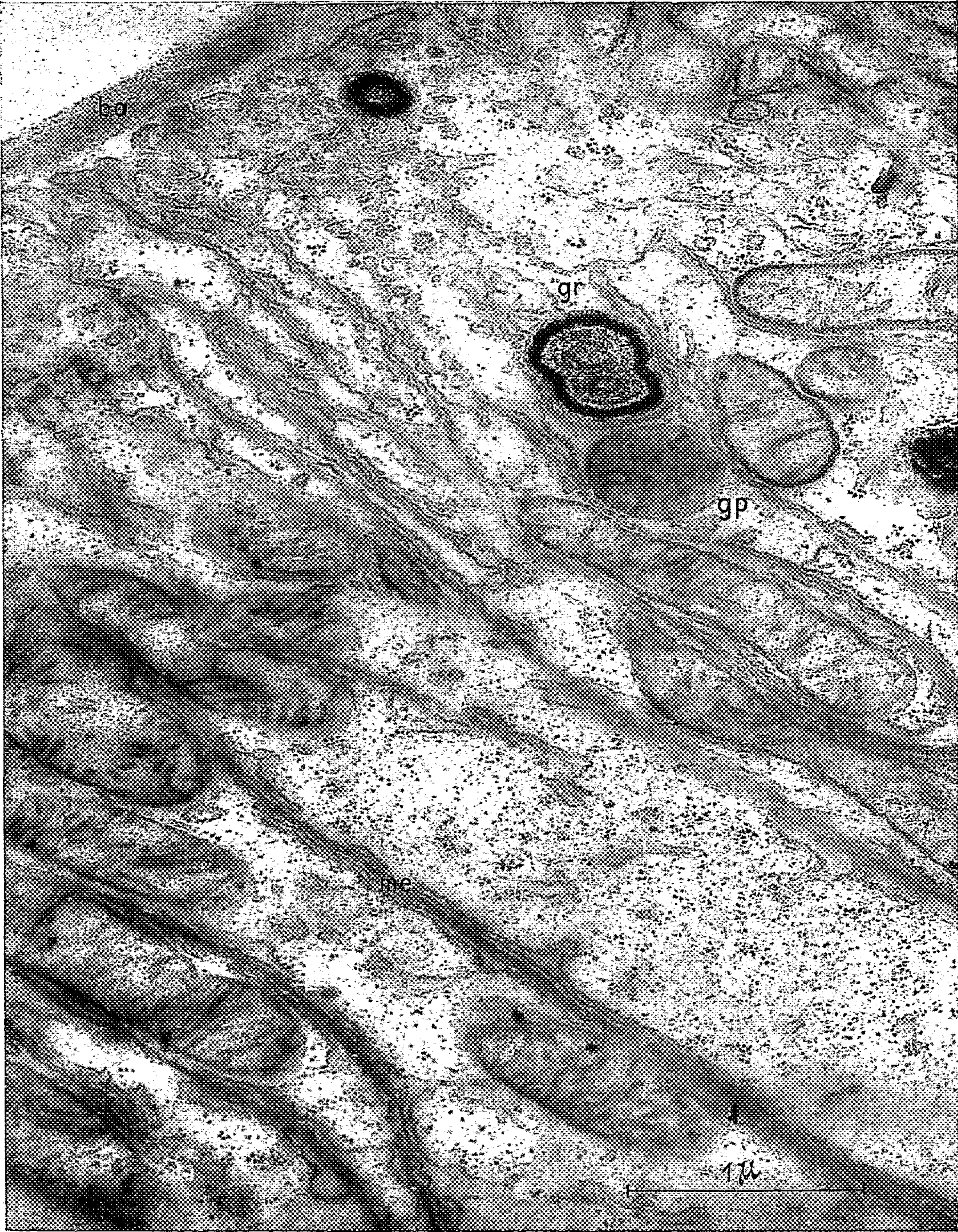
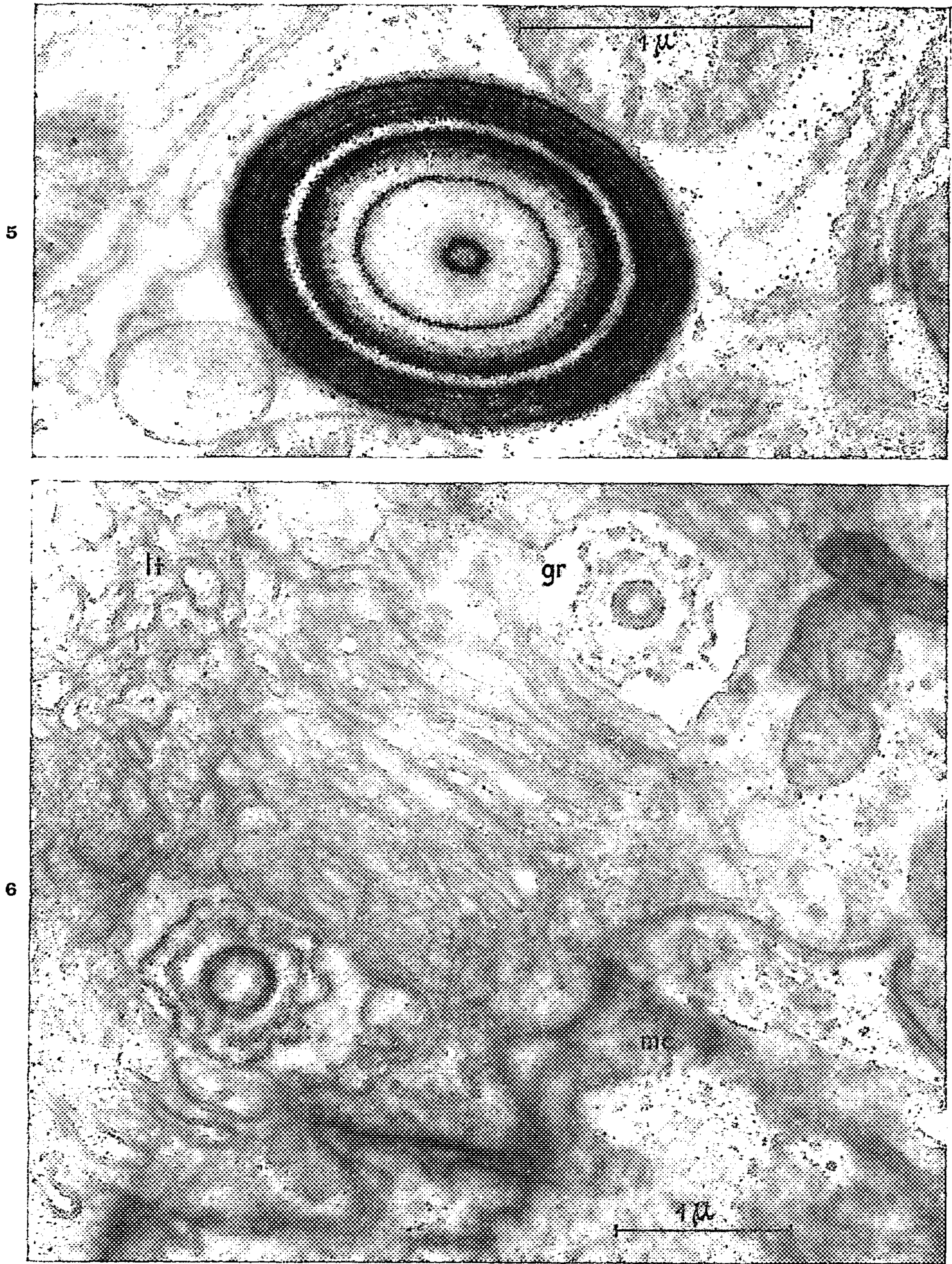


PLANCHE III.

4




5
1 μ
6
lt
gr
mc
1 μ

de *Naucoris* (Hémiptère), les grains avaient une structure différente.

En conclusion, il semble qu'avec ces grains nous avons mis en évidence l'un des processus d'élaboration des produits d'excrétion dans les tubes de Malpighi. Nous admettrons qu'il s'agit des grains d'urates classiquement décrits en microscopie optique étant donné que nous avons obtenu une réaction de la murexide positive. Nous essayerons de le prouver en procédant à leur isolement par les méthodes de centrifugation fractionnée.

EXPLICATION DES PLANCHES.

PLANCHE I.

Fig. 1. — Premiers stades du dépôt sur les parois des vésicules. Noter les structures tubulaires du cytoplasme (*tu*). (G × 40 000.)

Fig. 2. — A côté d'un grain parfaitement formé (*gr*), on distingue de très nombreuses vésicules (*V*) dont l'une (*vd*) présente un tout premier stade de dépôt. (G × 40 000.)

PLANCHE II.

Fig. 3. — Aspect des grains dans le cytoplasme périphérique des cellules des tubes de Malpighi. Ces grains, coupés plus ou moins tangentiellement, montrent leur structure zonaire concentrique. On les trouve mêlés aux mitochondries (*mi*) entre les doubles membranes (*me*). En (*v*), on distingue une vésicule qui constitue le point de départ du mécanisme de formation des grains. (G × 30 000.)

PLANCHE III.

Fig. 4. — Aspect du cytoplasme périphérique d'un tube de Malpighi. On distingue tout d'abord la basale (*ba*), puis une zone confuse où les systèmes de doubles membranes (*me*) sont percés en de nombreux endroits créant une sorte d'éponge. Un grain double voisine avec un globule pigmenté (*gp*). (G × 40 000.)

PLANCHE IV.

Fig. 5. — Structure d'un grain. (G × 50 000.)

Fig. 6. — Phase d'élimination des grains (*gr*) dans la lumière du tube (*lt*) laquelle est partiellement occupée par la bordure écumeuse de la cellule. En (*mc*), une membrane intercellulaire.

(1) V. B. WIGGLESWORTH, *J. Exp. Biol.*, 8, 1931, p. 411-451.
(2) J. A. RAMSAY, *J. Exp. Biol.*, 32, 1955, p. 183-216.
(3) H. W. BEAMS, T. N. TAHMISIAN et R. L. DEVINE, *J. Bioph. Bioch. Cytol.*, 1, n° 3, 1955, p. 197-202.

(Laboratoire de Microscopie électronique appliquée à la Biologie, C. N. R. S.; Laboratoire de Botanique de l'École Normale Supérieure; Laboratoire de Physique atomique et moléculaire du Collège de France.)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Effets de substances sulfhydrilées sur la détermination embryonnaire de l'œuf de l'Oursin* Paracentrotus lividus. Note de M. **Roger Lallier**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'oxydation du groupe thiol de l'acide thiomalique par l'iodate de potassium, entraîne la perte des propriétés animalisantes de cet acide. Des dérivés sulfhydrilés avec un groupe thiol (acide thioglycolique, β-mercaptoéthylamine) ou deux groupes thiols (dimercaptopropanol) sont dépourvus d'action sur la détermination embryonnaire de l'œuf de l'Oursin *Paracentrotus lividus*.

Au cours de recherches antérieures [1], nous avons mis en évidence les effets animalisants de l'acide thiomalique sur l'œuf de l'Oursin *Paracentrotus lividus*. L'animalisation est caractérisée par le développement des structures ectodermiques aux dépens des structures entomésodermiques. Elle s'exprime morphologiquement par l'agrandissement de la touffe ciliée apicale et l'extension de l'ectoderme aux dépens de l'entoderme présomptif. L'archentéron est peu développé ou manque totalement selon le degré d'animalisation obtenu.

L'acide thiomalique est une substance sulfhydrilée possédant un groupe thiol par molécule ($COOH—CH_2—CHSH—COOH$). Afin de préciser les relations entre la présence du groupe thiol et l'activité animalisante de l'acide thiomalique nous avons examiné les conséquences de la suppression du groupe thiol sur l'activité animalisante. Les groupes thiols peuvent être aisément oxydés ou bloqués par différents agents. Nous avons utilisé comme oxydant l'iodate de potassium qui transforme l'acide thiomalique en dérivé disulfure, deux groupes thiols —SH étant remplacés par un groupe disulfure S—S. Nous avons également recherché si d'autres substances sulfhydrilées exerçaient des effets animalisants. Les substances étudiées possèdent un seul groupe thiol par molécule comme l'acide thioglycolique ($CHS_2H—COOH$) et la β-mercaptoéthylamine ou cystéamine ($CH_2SH—CH_2—NH_2$) ou deux groupes thiols comme le 2.3-dimercaptopropanol ou B. A. L. ($CH_2SH—CHSH—CH_2OH$).

Les œufs de *Paracentrotus lividus* sont transférés 30 mn après la fécondation dans les solutions de culture. Chaque solution est préparée extemporanément dans l'eau de mer filtrée. Le pH est ajusté à 8,1. La présence des groupes sulfhydriles est contrôlée par la réaction au nitroprussiate de sodium.

Le dérivé disulfure de l'acide thiomalique, aux concentrations M/20, M/40 et M/80, ralentit le développement. Les plutei obtenus sont d'autant plus petits que la concentration est plus élevée. Les embryons ne présentent aucun caractère d'animalisation.

L'acide thioglycolique, aux concentrations M/20, M/30 et M/50, ralentit

le développement. La taille des plutei reste inférieure à celle des témoins. Dans les solutions M/100 les plutei ne se distinguent pas des témoins. Dans les solutions M/10 on trouve essentiellement des blastulas avancées munies de leurs cellules mésenchymateuses primaires. L'épaississement de la paroi, au niveau du pôle végétatif, correspond au matériel entodermique présomptif non invaginé. Les gastrulas sont rares; elles présentent une ébauche de l'invagination archentérique. Aucun de ces embryons ne présente de caractères d'animalisation. La réaction au nitroprussiate pratiquée sur ces cultures M/10 indique que la présence des groupes sulfhydriles n'est que temporaire. Ils disparaissent complètement après quelques heures d'exposition à l'air. Au contraire, les solutions de thiomalate de sodium, même plus diluées, présentent encore une réaction positive après plusieurs jours de contact à l'air. L'autooxydabilité des groupes sulfhydriles apparaît ainsi plus rapide pour l'acide thioglycolique que pour l'acide thiomalique.

La β-mercaptoéthylamine se montre très toxique pour les œufs de *Paracentrotus lividus*. La segmentation est totalement inhibée dans les solutions 0,0125 M. Dans les solutions 0,006 M, la segmentation en deux blastomères a lieu, mais elle est souvent incomplète et très rarement normale. Les blastomères sont de taille inégale et de forme irrégulière. Ces anomalies sont moins fréquentes dans les solutions 0,0012 M et l'on trouve en assez grand nombre des blastulas écloses munies de leurs cellules mésenchymateuses; l'épaississement de la paroi au pôle végétatif correspond au matériel entodermique présomptif non invaginé. Le développement ne progresse au-delà de ce stade, que dans les solutions plus diluées. Avec 0,0006 M, on atteint le stade prismatique et avec 0,00012 M on obtient des plutei dont la taille est légèrement inférieure à celle des témoins. La présence de groupes sulfhydriles libres est encore observable après 12 h d'exposition à l'air dans les solutions 0,006 M. Elle disparaît beaucoup plus tôt dans les solutions plus diluées.

Le dimercaptopropanol est peu soluble dans l'eau de mer avec laquelle il donne une suspension d'aspect laiteux. L'œuf est très sensible au dimercaptopropanol. La segmentation n'a pas lieu dans les solutions à 0,125 %. Elle est bloquée dès les premiers stades dans les solutions 0,025 %. On trouve principalement des morulas avancées et de jeunes blastulas dans les solutions à 0,005 % et plus rarement de très jeunes gastrulas. Des gastrulas à parois minces avec un archentéron à orientation asymétrique se développent dans les solutions 0,0025 %. L'épaississement ectodermique apical et la touffe ciliée apicale sont peu marqués. Dans les solutions plus diluées se développent des plutei dont la taille atteint respectivement la moitié (0,0006 %) et les trois quarts (0,0003 %) de celle des témoins. Les groupes sulfhydriles dans ces cultures ont une existence très brève.

Seul de tous les dérivés sulfhydrilés étudiés ici l'acide thiomalique se montre capable d'animaliser l'œuf de *Paracentrotus lividus*. L'oxydation des groupes thiols par un oxydant, tel que l'iodate de potassium, supprime l'action animalisante de l'acide thiomalique. La présence d'un groupe thiol est donc nécessaire à l'activité de l'acide thiomalique. D'autres substances porteuses de groupes thiols, telles que celles étudiées ici, se montrent toutefois dépourvues d'activité animalisante. La présence d'un groupe thiol lié à une structure moléculaire déterminée apparaît donc essentielle à l'activité animalisante. La perte de la fonction thiol ne représente pas le seul changement structural subi par la molécule d'acide thiomalique au cours de l'oxydation par l'iodate. La forme disulfure est en effet formée par deux molécules d'acide réunies par un pont S—S et l'affinité vis-à-vis des constituants cellulaires peut se trouver ainsi profondément modifiée. La mise en évidence récente (2) d'un antagonisme entre l'acide thiomalique d'une part et le glutathion d'autre part, avec comme conséquence la suppression, en présence de glutathion, des effets animalisants de l'acide thiomalique, peut donner de précieuses indications sur le mode d'action de cet agent animalisant.

(1) R. LALLIER, *Experientia*, 8, 1952, p. 271.
(2) S. BÄCKSTRÖM, *Experimental Cell Res.*, 14, 1958, p. 426.

ANTHROPOLOGIE. — *Prognathisme et mesure des angles prosthion-nasion-basion et nasion-prosthion-basion dans deux séries de crânes de Noirs et de Blancs.* Note de Mlle **JEANNE LESCHI**, présentée par M. Léon Binet.

L'étude des corrélations sur des séries de crânes entre les côtés et les angles du triangle facial nasion-prosthion-basion, et l'étude des variations de ces dimensions sur des groupes raciaux différents, mettent en évidence la valeur de l'angle basion-nasion-prosthion par rapport à l'angle nasion-prosthion-basion, pour caractériser le prognathisme.

Dans une Note précédente (1) nous avons montré par l'étude des variations corrélatives des angles et des côtés du triangle facial NPB que la forme de la face, indépendante du développement du massif facial, est davantage caractérisée chez l'homme par l'angle prosthion-nasion-basion : PNB, que par l'angle nasion-prosthion-basion : NPB (*fig.* 1).

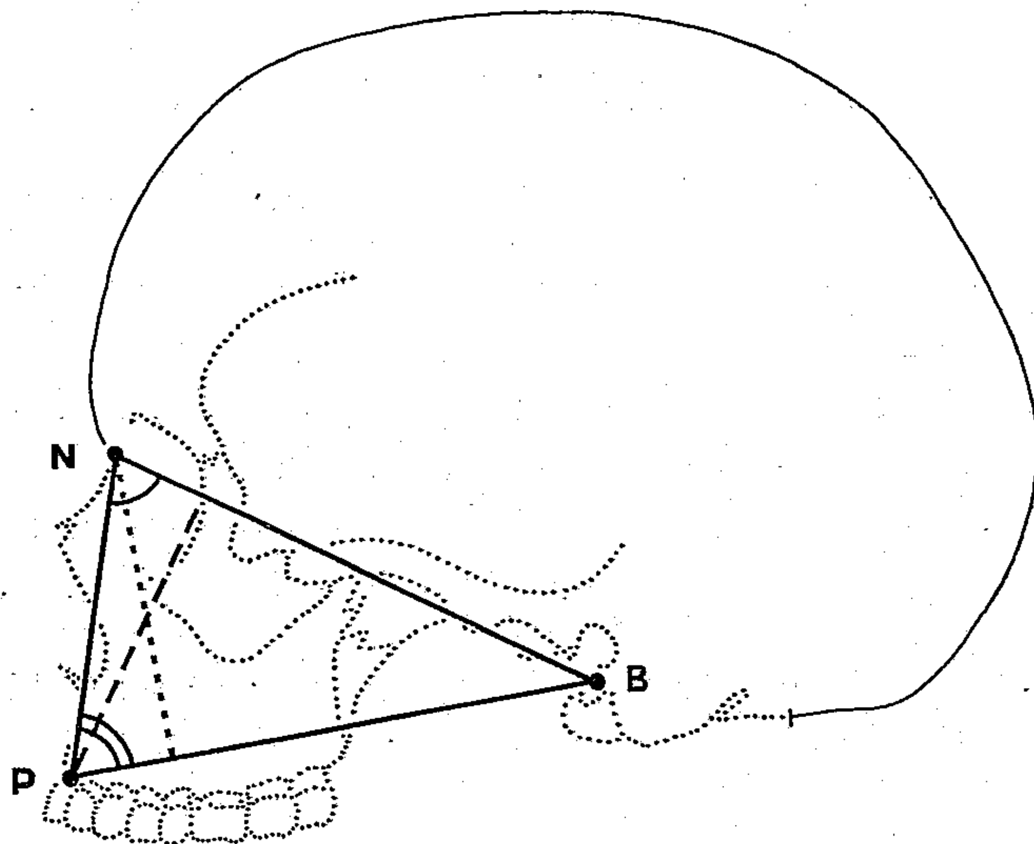
Il nous a paru intéressant d'expliciter nos résultats et de rechercher sur les deux séries de crânes de Noirs et de Blancs, objet de l'étude précédente, la raison possible de la valeur de l'angle PNB pour la signification du prognathisme. Pour cela, nous avons noté les valeurs absolues des diamètres faciaux comparativement dans les deux séries et cherché à voir

comment ils évoluaient d'un groupe à l'autre, comme à l'intérieur d'un même groupe.

Les résultats sont les suivants :

	Noirs ($n = 111$).	Blancs ($n = 58$).
NB	96,2 ± 0,5	97,3 ± 0,7
NP	62,9 ± 0,5	67,3 ± 0,7
PB	95,8 ± 0,6	92,5 ± 0,8

Nous voyons, comme nous l'avions déjà conclu [1], la stabilité relative de la base du crâne NB. Par contre, d'un groupe à l'autre, les dimensions NP et PB varient en sens inverse. Ceci montre que quelles que soient les possibilités théoriques des variations du triangle PNB, celles-ci suivent en réalité un certain ordre, bien que de façon générale, le triangle facial augmente par ses trois dimensions.



Reprenant l'étude des angles PNB et NPB, nous avons comparé les résultats obtenus pour les deux groupes raciaux. Le calcul des angles a été fait en utilisant le rapport : côté adjacent/côté opposé × 100 de l'angle compris dans le triangle rectangle obtenu en abaissant de P la perpendiculaire sur NB pour l'angle $\widehat{PNB}$, et de N la perpendiculaire sur PB pour l'angle $\widehat{NPB}$. Ce procédé a l'intérêt de mettre en évidence des différences de rapports plus grandes que ne sont des différences de degrés. Le rapport est naturellement d'autant plus élevé que l'angle est faible.

Nous obtenons les valeurs suivantes :

	Noirs ($n = 111$).	Blancs ($n = 58$).
$\widehat{PNB}$	33,9 ± 0,6	42,6 ± 0,9
$\widehat{NPB}$	33,0 ± 0,6	29,4 ± 0,9

Entre Noirs et Blancs la différence est significative pour les deux angles. Cependant la plus grande différence est observée pour l'angle $\widehat{PNB}$. Ce fait confirme nos premiers résultats et s'explique si, considérant comme relativement stable la base du crâne, nous suivons comment évoluent BP et PN. Ces dimensions, liées entre elles par un facteur général de croissance, varient cependant de telle sorte qu'une augmentation relative de l'une est compensée par une diminution relative de l'autre. S'il n'en était pas ainsi, $\widehat{NPB}$ augmenterait ou diminuerait suivant l'augmentation ou la diminution des deux. Ces variations montrent que nous pouvons avoir les mêmes valeurs de $\widehat{NPB}$ pour des valeurs de NP et PB différentes et expliquent qu'entre nos groupes raciaux la différence raciale soit davantage caractérisée par l'angle $\widehat{BNP}$. A l'intérieur de chaque groupe nous avions déjà noté que $\widehat{NPB}$ diminue quand NP et PB augmentent, mais de façon plus faible que ne croît $\widehat{BNP}$ quand augmente PB. D'un groupe à l'autre, la plus faible différence observée pour l'angle $\widehat{NPB}$ explicite nos résultats.

Quelles que soient les possibilités théoriques de variations du triangle facial PNB, nous voyons qu'en fait, ces variations suivent une certaine loi, indépendante du développement général de la face, et que l'avancée réelle de la face par rapport à la base du crâne est mise en évidence par la mesure de l'angle $\widehat{BNP}$. Par cet angle, en effet, les différences raciales sont davantage caractérisées.

(1) J. LESCHI, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 431.

BIOLOGIE ANIMALE. — *La glande androgène de quelques Crustacés Décapodes et particulièrement de* Lysmata seticaudata, *espèce à hermaphrodisme protérandrique fonctionnel.* Note de Mme **HÉLÈNE CHARNIAUX-COTTON**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les glandes androgènes sont présentes chez *Lysmata seticaudata* durant la période mâle. Elles ont complètement disparu chez les individus entrés dans la période femelle. Cette disparition explique l'inversion sexuelle, mais son déterminisme reste à découvrir

La glande androgène (responsable de toute la différenciation sexuelle du mâle), découverte chez l'Amphipode : *Orchestia gammarella* (1), a été

décrite ensuite chez les Décapodes Reptantia : *Carcinus mænas* et *Clibanarius misanthropus* (²).

Je l'ai observée également chez quelques autres Décapodes que j'ai pu examiner : le Brachyoure *Maia squinado*, les Macroures *Homarus vulgaris*, *Nephrops norvegicus* et le Décapode Natantia *Leander serratus*.

La glande androgène présente une localisation anatomique tout à fait constante. Elle est située entre les muscles du coxopodite de la dernière patte thoracique, et plus ou moins accolée à la région du canal déférent qui passe entre ces muscles.

Chez *Maia squinado*, elle forme, le long du conduit mâle, deux bandes opposées dont la longueur atteint 3 cm chez l'adulte. La glande androgène de *Leander serratus*, comme celle d'*Orchestia gammarella*, présente grossièrement la forme d'une pyramide. Ses dimensions, chez un gros mâle, sont environ 0,8 à 0,9 mm de base sur 0,30 mm de haut. La pointe de la pyramide est dirigée vers la tête; la base est accolée à la face antérieure de la région terminale du canal déférent. On sait que cette région, renflée et entourée d'une gaine musculaire très épaisse, passe entre les muscles de la dernière patte avec une direction perpendiculaire au plan sagittal.

La dimension des cellules et des noyaux varie peu d'une espèce à l'autre; celle des noyaux reste comprise entre 7 et 9 μ.

L'agencement des cellules n'est pas le même pour toutes les espèces considérées. Il a déjà été décrit chez *Orchestia gammarella*, *Carcinus mænas*, *Clibanarius misanthropus* (²), (³) (cordon cellulaire peu ramifié). Cet agencement se retrouve chez les deux Macroures. La glande androgène de *Maia squinado* est constituée d'une multitude de petits lobules de quelques cellules. Chez le Natantia *Leander serratus*, les cellules sont disposées en massifs allongés et anastomosés. Les coupes montrent des travées constituées le plus souvent de deux files cellulaires. Cordons, massifs, lobules sont entourés de minces membranes conjonctives.

Les aspects caractéristiques d'une sécrétion holocrine, déjà décrits chez *Orchestia gammarella* et *Carcinus mænas* (³), se retrouvent chez toutes les espèces étudiées.

Il était évidemment intéressant d'observer la glande androgène de *Lysmata seticaudata*, Crevette dont l'hermaphrodisme protérandrique est classiquement connu. Nous nous référerons à l'étude qu'en a récemment publiée Dohrn (⁴). Les jeunes individus fonctionnent comme mâles. La région postérieure des gonades est un testicule, la région antérieure, un ovaire dans lequel il n'y a pas de vitellogenèse. La morphologie externe de l'animal est mâle : présence de la stilamblys à l'extrémité de l'endopodite du premier pléopode, d'une paire d'épines sur chacun des sternites du pléon, de l'*appendix masculina* porté par l'endopodite de la deuxième paire de pléopodes. Le passage de la phase mâle à la phase femelle (en mai et juin

à Naples) s'effectue graduellement. L'*appendix masculina* régresse; la spermatogenèse diminue tandis que débute la vitellogenèse. Lors d'une « mue critique », qui survient chez les individus d'environ 37 mm de long, les caractères mâles disparaissent tandis que les caractères femelles, dont le principal est la présence des soies ovigères sur les pléopodes, sont acquis. La ponte a lieu peu après, la vitellogenèse ayant débuté avant la « mue critique ». La spermatogenèse cesse; les canaux déférents subsistent.

J'ai examiné un lot de *Lysmata* récolté et fixé à Naples en décembre [5]. Les mâles possèdent des glandes androgènes semblables à celles de *Leander*. La seule différence constatée est l'existence d'un tissu adipeux assez important autour de la glande de *Lysmata* et qui n'existe pas chez *Leander*. Sur une coupe parallèle au plan sagittal, au niveau de la glande androgène la situation de celle-ci est bien définie entre le canal déférent et un apodème au voisinage duquel se situe la pointe de l'organe. Notons que la région terminale du canal déférent est cloisonnée longitudinalement et que la gaine musculaire est peu épaisse.

Chez les individus entrés dans la phase femelle, la glande androgène a disparu. A son emplacement, on trouve du tissu adipeux avec, par endroits, une densité de noyaux un peu plus forte que la normale.

Aucun des individus du lot ne montre un stade de la régression de la glande androgène. Ceci n'est d'ailleurs pas surprenant puisque la mue critique se situe entre avril et juin.

L'inversion sexuelle de *Lysmata* s'explique donc par la disparition (probablement progressive, comme nous le verrons plus loin) des glandes androgènes. Les actions exercées par l'hormone mâle cessent évidemment dans l'ordre inverse de celui des seuils de sensibilité des effecteurs. L'une d'elles est l'inhibition de la vitellogenèse; lorsqu'elle a cessé, les cellules folliculeuses entrent en activité et élaborent l'hormone responsable de l'apparition des caractères femelles liés à l'incubation, comme nous l'avons montré chez *Orchestia gammarella* [6].

Si la disparition des glandes androgènes apporte une explication de l'inversion sexuelle, elle fait d'autre part surgir un nouveau problème : celui du déterminisme de cette disparition.

La glande androgène présentant une sécrétion holocrine comporte des foyers de régénération. Aussi est-il possible que sa disparition se ramène à un arrêt de croissance. Une étude cytologique de la glande au cours de la période d'inversion sexuelle doit permettre d'apporter une réponse à cette question.

Le complexe organe X-glande du sinus exerce un rôle inhibiteur sur la croissance de la glande androgène. C'est ce que montrent les expériences d'ablation des pédoncules oculaires réalisées chez *Carcinus mænas* par Demeusy et Veillet [7]. Cette opération est en effet suivie d'une hyper-

trophie considérable des glandes androgènes et, dans une moindre mesure de l'appareil génital. Il s'agit d'ailleurs probablement de conséquences particulières de la suppression du rôle inhibiteur joué dans la croissance par le système pédonculaire.

Le complexe organe X-glande du sinus maintiendrait par contre la présence des glandes androgènes chez *Lysmata*. C'est tout au moins ce qu'on peut déduire des résultats obtenus par Carlisle ([8]). Cet auteur a en effet réalisé, avant la découverte de la glande androgène, des expériences d'injections d'extraits et d'ablation de pédoncules oculaires, chez des *Lysmata* mâles, qui ont mis en évidence une action inhibitrice de la *pars ganglionaris* de l'organe X sur l'inversion sexuelle.

Les résultats actuels ne permettent donc pas de rendre compte des mécanismes de la disparition des glandes androgènes chez *Lysmata seticaudata* et appellent la réalisation de nouvelles expériences.

(1) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 780.
(2) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1168.
(3) *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 82, 1957, p. 193-194.
(4) *Pubbl. Staz. Zool. Napoli*, 22, 1950, p. 257-272.
(5) M. P. Dohrn m'a expédié ce lot.
(6) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2570 et *Ann. Sc. Nat.*, 19, 1957, p. 411-560.
(7) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1104.
(8) *Pubbl. Staz. Zool. Napoli*, 24, 1953, p. 355-372.

(*Laboratoire de Génétique évolutive et de Biométrie du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Mesure de l'échange chimique et du renouvellement physiologique du calcium osseux chez l'Homme et le Rat.* Note de MM. **Jean-Paul Aubert, Gérard Milhaud, Georges Manoussos** et **Yves Dormard**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Nous avons mesuré chez l'Homme et le Rat l'intensité des phénomènes de renouvellement physiologique et d'échange chimique du calcium osseux.

L'emploi du ^{45}Ca a permis de déceler, à côté de la fixation physiologique du calcium sur l'os, un autre mode de fixation qui comprend deux phénomènes : échange ionique et recristallisation. L'échange ionique est un phénomène rapide de surface; la recristallisation, processus lent, se traduit par la pénétration progressive du calcium à l'intérieur du cristal ([1]), ([2]).

Aucun auteur n'a donné de méthode permettant de mesurer l'importance de ce phénomène chez l'Homme. Chez le Rat, on estime que pour 1 g de calcium osseux, 40 mg se trouvent sous une forme chimiquement échangeable ([3]). Nous

avons mis au point une théorie simplifiée qui permet de mesurer *in vivo*, d'une part une masse de calcium rapidement en équilibre avec le calcium sanguin, que nous avons appelée « calcium circulant », et qui chez l'adulte normal est de l'ordre de 7-8 g, d'autre part la vitesse de renouvellement osseux qui est de l'ordre de 60 mg/h [4]. Si l'échange chimique existe *in vivo*, la vitesse de renouvellement osseux est la somme de la vitesse d'échange chimique et de celle du renouvellement physiologique. Nous rapportons ici une théorie qui permet de mesurer l'importance de ces deux phénomènes chez l'Homme et le Rat.

Théorie. — Le schéma du métabolisme du calcium est représenté sur la figure 1.

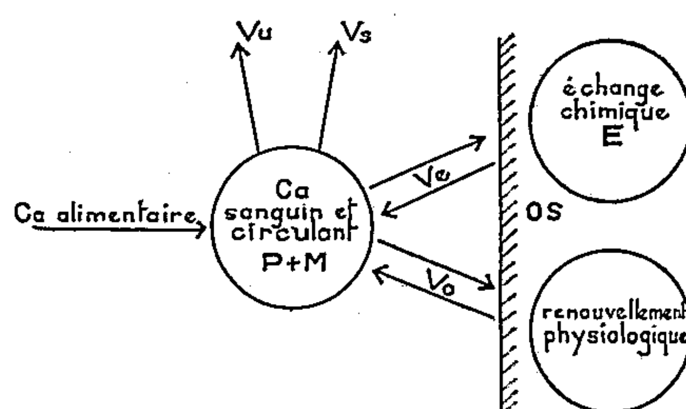


Fig. 1.

Au temps zéro, introduisons dans le système une quantité de ^{45}Ca de masse négligeable et de radioactivité R_i. On peut supposer que le calcium provenant de l'os par renouvellement physiologique a une radioactivité négligeable. Soit P la masse du calcium sanguin, M celle du calcium circulant, E celle du calcium chimiquement échangeable, V_u, V_s, V_e, V_0 les différentes vitesses moyennes d'élimination urinaire, d'élimination fécale, d'échange chimique et de renouvellement physiologique du calcium. Soit d'autre part R la radioactivité du calcium sanguin et circulant à l'instant t et r celle du calcium chimiquement échangeable. L'évolution du système pendant le temps dt est représentée par les deux équations différentielles :

$$d\mathrm{R} = -\frac{V_u + V_s + V_e + V_0}{P + M}\mathrm{R}\,dt + \frac{V_e}{E} r\,dt \qquad \text{et} \qquad dr = \frac{V_e}{P+M}\mathrm{R}\,dt - \frac{V_e}{E} r\,dt.$$

Pour simplifier l'expression, écrivons

$$d\mathrm{R} = \mathrm{AR}\,dt + \mathrm{B}r\,dt \qquad \text{et} \qquad dr = \mathrm{CR}\,dt + \mathrm{D}r\,dt,$$
$$\mathrm{U} = \mathrm{A} - \mathrm{D}, \qquad \mathrm{Z} = \sqrt{(\mathrm{A}-\mathrm{D})^2 + 4\mathrm{BC}}.$$

Les constantes d'intégration sont données par le fait qu'au temps zéro $\mathrm{R} = \mathrm{R}_i$ et $r = 0$. L'intégrale $\mathrm{R}(t)$ est alors

$$(1) \qquad \mathrm{R} = \frac{\mathrm{R}_i}{2\mathrm{Z}}\left[(\mathrm{Z}+\mathrm{U})\,e^{\frac{\mathrm{A}+\mathrm{D}+\mathrm{Z}}{2}t} + (\mathrm{Z}-\mathrm{U})\,e^{\frac{\mathrm{A}+\mathrm{D}-\mathrm{Z}}{2}t}\right].$$

Soit R_s la radioactivité spécifique du calcium sanguin, $R = R_s(P + M)$, et la loi de décroissance s'écrit :

$$(2) \qquad \mathrm{Log}\, R_s = \mathrm{Log}\frac{R_i}{P+M} - \mathrm{Log}\, 2Z + \mathrm{Log}\left[(Z+U)\, e^{\frac{A+D+Z}{2}t} + (Z-U)\, e^{\frac{A+D-Z}{2}t}\right].$$

A partir de la courbe expérimentale on peut calculer les valeurs qui nous intéressent en déterminant les équations de la tangente à l'origine et de l'asymptote à l'infini.

Pratiquement, on mesure la radioactivité du calcium sanguin ou urinaire, on trace la courbe de décroissance du $\log_{10}$ de R_s (exprimée en coups/mn/mg) en fonction du temps. Les équations de la tangente à l'origine et de l'asymptote sont :

$$(3) \qquad \log R_s = \frac{A}{2,3}t + \log\frac{R_i}{P+M}$$

et

$$(4) \qquad \log R_s = \frac{A+D+Z}{4,6}t + \log\frac{R_i}{P+M} + \log\frac{Z+U}{2Z}.$$

On détermine V_u, V_s et P comme décrit précédemment ([4]). Il reste quatre inconnues, M, E, V_0 et V_e, les droites (3) et (4) donnent, par leurs pentes et leurs ordonnées à l'origine, quatre relations qui permettent de les déterminer.

Partie expérimentale. — 1° *Applicaton au rat.* On injecte dans la veine caudale à un rat mâle Wistar, âgé de cinq mois et demi, pesant 237 g, 300 μC de $Cl_2\,{}^{45}Ca$ ($126 . 10^6$ coups/mn, 1 mg). La figure 2 représente l'évolution du log R_s du calcium sanguin en fonction du temps.

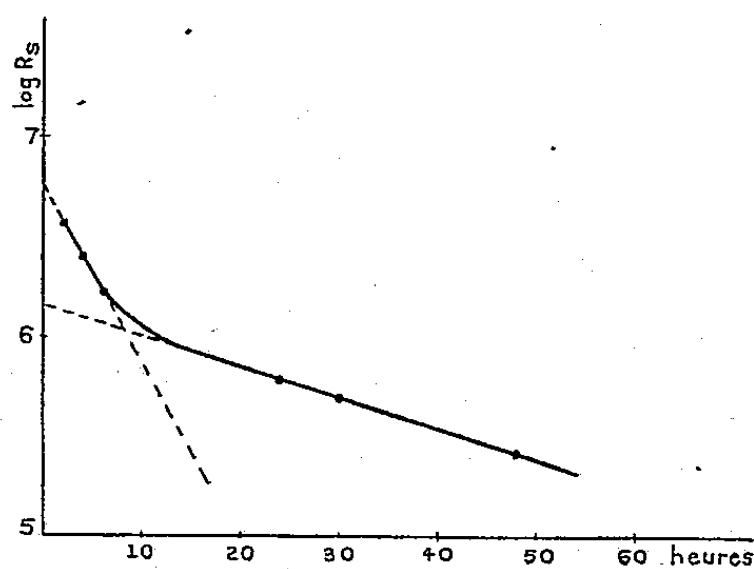


Fig. 2.

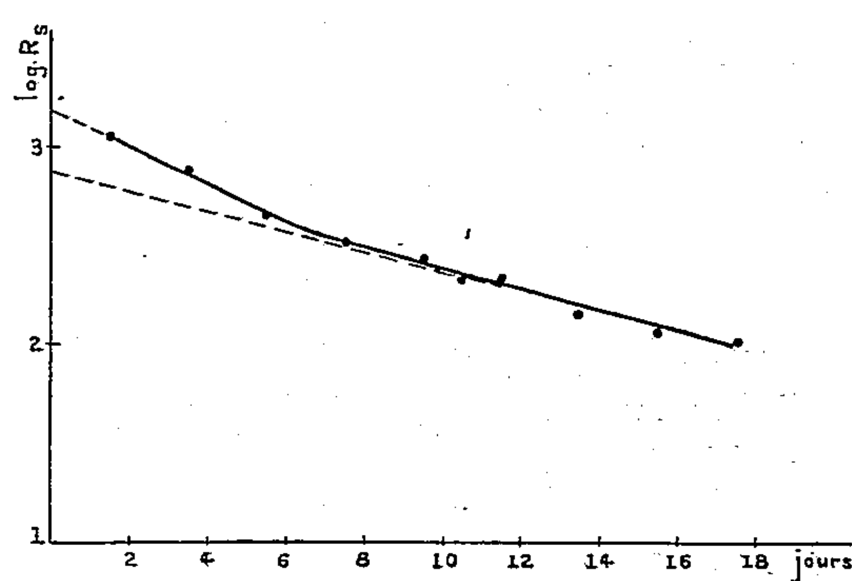


Fig. 3.

La courbe expérimentale est pratiquement linéaire entre 2 et 6 h, puis à partir de 24 h. Il est donc aisé de tracer la tangente à l'origine et l'asymptote.

En appliquant la théorie, on trouve : $V_u = 0,05$ mg/h, $V_s = 0,75$ mg/h, $V_e = 2,25$ mg/h, $V_0 = 1,48$ mg/h, $P + M = 22,4$ mg, $E = 23,8$ mg de calcium.

2° *Application à l'Homme.* — On injecte par voie intraveineuse à trois patients

7 μC de $Cl_2{}^{45}Ca$ (28 μg). La figure 3 représente l'évolution du $\log R_s$ du calcium urinaire dans le cas de M. In..., 30 ans, 64 kg, spasmophilie idiopathique. En appliquant la théorie, on trouve : $V_u = 5,3$ mg/h, $V_s = 5,1$ mg/h, $V_e = 10,8$ mg/h, $V_0 = 32,4$ mg/h, $P = 240$ mg, $M = 6310$ mg, $E = 1260$ mg de calcium. Dans les deux autres cas les résultats sont du même ordre de grandeur.

Conclusion. — Les processus de renouvellement physiologique et d'échange chimique du calcium osseux sont accessibles à l'analyse. Une technique simple suffit pour mesurer un certain nombre de grandeurs sur lesquelles on ne possédait, en particulier chez l'Homme, aucun renseignement : la vitesse moyenne du renouvellement physiologique, la vitesse moyenne de l'échange chimique, la masse de calcium libre rapidement en équilibre avec le calcium sanguin, la masse du calcium osseux chimiquement échangeable.

Chez l'Homme l'intensité de l'échange chimique est nettement plus faible que celle du renouvellement physiologique. Chez le Rat au contraire le phénomène d'échange prédomine sur celui du renouvellement physiologique. Dans les deux cas, il semble bien que l'importance de l'échange chimique ait été fortement exagérée par la plupart des auteurs.

(1) W. F. Neuman et M. W. Neuman, *Chem. Rev.*, 53, 1953, p. 1.
(2) W. F. Neuman et M. W. Neuman, *Amer. J. Med.*, 22, 1957, p. 123.
(3) W. F. Neuman et J. Weickel Jr, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 60, 1955, p. 685.
(4) G. Milhaud et J. P. Aubert, *Path. et Biol.* (Sem. des Hôp.), 34, 1958, p. 407.

(Institut Pasteur, Paris, Laboratoire des Isotopes.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Isolement d'un nouveau nucléotide dans le lait de Brebis : le guanosine 5'-diphosphate-fucose.* Note de MM. **Robert Denamur**, **Guy Fauconneau** et Mlle **Geneviève Guntz**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

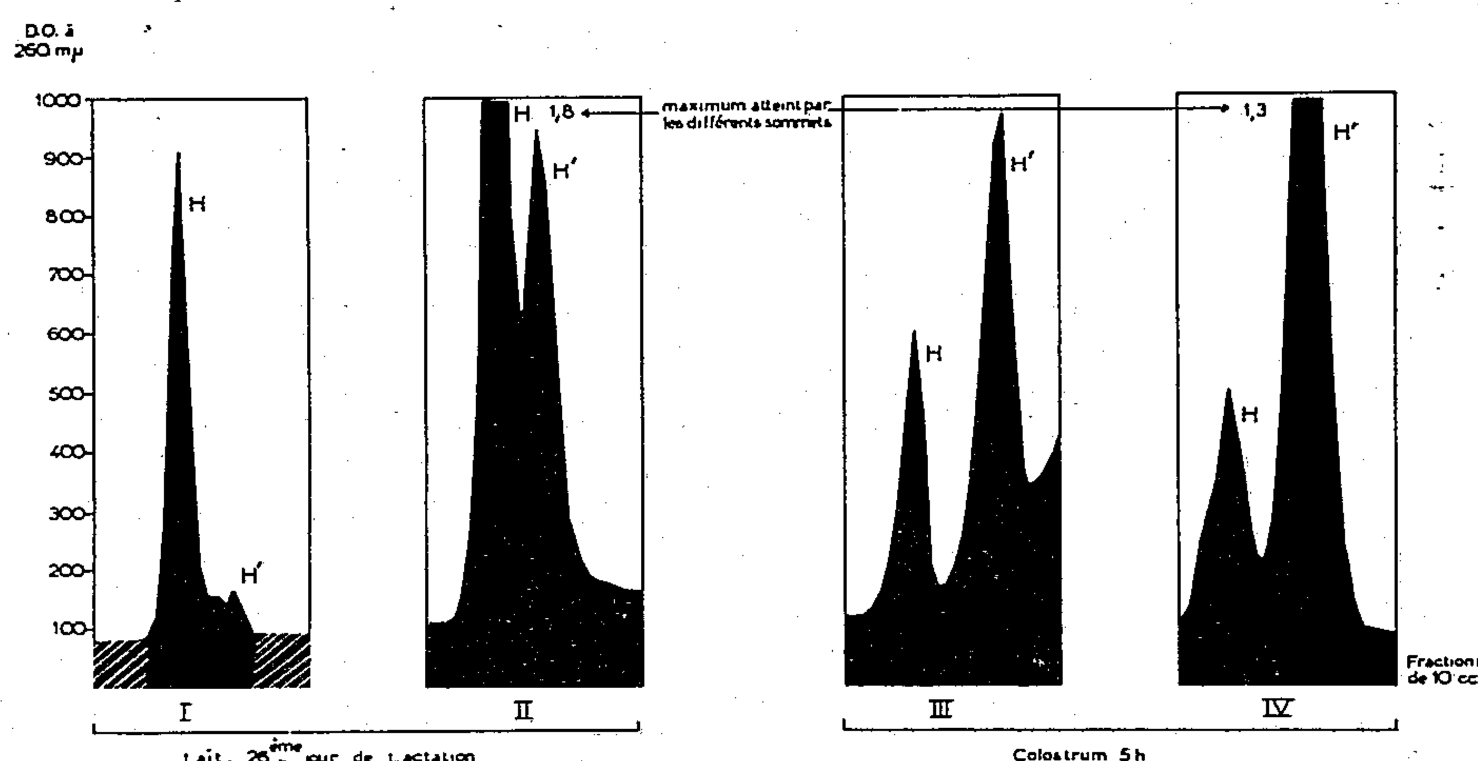
Nous avons identifié dans la fraction acidosoluble du lait de Brebis, le guanosine-5' diphosphate fucose, nucléotide qui, à notre connaissance, n'a pas encore été isolé dans un autre produit de sécrétion ou dans les tissus animaux ou végétaux.

Nous avons décrit dans deux Notes antérieures (1), (2), l'identification et l'évolution au cours de la lactation des nucléotides de la fraction acidosoluble du lait de Brebis. Le spectre nucléotidique du lait est caractérisé par la forte proportion des uridines nucléotides et par l'abondance des composés diphosphates liés à des sucres. Toutefois, un certain nombre de constituants isolés à l'aide de deux fractionnements sur Dowex 1 n'avaient pu être assimilés à des nucléotides déjà connus. Dans cette Note nous présentons l'identification d'un des composants du sommet H'

résultant du fractionnement primaire sur « Dowex 1 » des extraits acido-solubles du lait.

Les méthodes utilisées pour l'isolement sont comparables à celles rapportées dans les Notes précédentes. Cependant une étude systématique des conditions d'extraction de l'acide trichloracétique par l'éther et de la température du fractionnement sur Dowex 1, nous a révélé la labilité des constituants du sommet H'.

Les figures I, II, III, IV indiquent les variations quantitatives de H', corrélatives des modes opératoires employés.



I. Traitements A + C,
II. Traitements B + C,
III. Traitements B + C,
IV. Traitements B + D.

A. Extraction par l'éther de l'acide trichloracétique à l'aide d'un appareil continu fonctionnant à 5-10°C pendant 20 h

B. Extraction immédiate par l'éther refroidi à —10°C, de l'acide trichloracétique, à l'aide d'une ampoule à décanter (quatre extractions 2 V/V).

C. Fractionnement sur colonne de « Dowex 1 », effectué à la température ambiante 15-20°C.

D. Fractionnement sur colonne de « Dowex 1 », effectué à 1° C.

L'influence du traitement se manifeste également sur la composition de H'. C'est ainsi que le fractionnement effectué à la température ambiante fournit un sommet H' très complexe ([1]), tandis que le sommet H' provenant d'un fractionnement primaire effectué à 1°C ne contient pratiquement que des dérivés guanosiques.

L'analyse plus poussée de H' a montré qu'il contient un composé [GDP X_1 de ([1])], dont le comportement chromatographique est le suivant :

1° *Sur papier à* 1° C. — Le sommet H' immédiatement lyophilisé après le fractionnement primaire est chromatographié en éthanol 95 %, acétate d'ammonium M (75-30 V) à pH 7,5. Il donne quatre spots dont deux essentiels correspondant au GDP-5' et au GDP X_1 de $R_{f(GDP)}$ 2,8 un peu supérieur au GDP mannose $R_{f(GDP)}$ 2,7.

2° *Sur colonne de « Dowex 1 ».* — Le sommet H′ soumis à un fractionnement secondaire à l'aide d'un gradient d'élution formate d'ammonium, à une température de 1° C donne le GDP X_1, un peu de GDP-5′ [8] et de faibles quantités d'un composé fluorescent. Le GDP X_1 isolé après le fractionnement secondaire sur Dowex 1, adsorbé sur colonne de charbon, puis élué à l'éthanol 95 %, ammoniaque-eau (49-1-50 V), migre en chromatographie sur papier [éthanol 95 %, acétate d'ammonium M (75-30 V), pH 7,5], avec un $R_{f(GDP)}$ 2,8.

Le nouveau composé isolé à la fois par double fractionnement sur Dowex 1 et après élution par l'eau à 1° C des taches obtenues par chromatographie sur papier à 1° C, a été identifié au guanosine-5′ diphosphate fucose. En effet :

a. Le GDP-5′ représente la fraction nucléotidique, ainsi que les analyses suivantes le démontrent :

— Les spectres ultraviolets à pH 1, 7 et 13, sont caractéristiques de la guanosine;

— La guanine a été identifiée après hydrolyse acide (Cl H N, 100° C, 1 h ou ClO_4H 72 %, 100° C, 1 h) et chromatographie en isopropanol, —ClH concentré-eau (678-176-146 V) ou butanol tertiaire, —ClH concentré-eau (700-132-168 V).

Les cinétiques des hydrolyses effectuées à l'aide des acides chlorhydrique N/50 et N/10 conduisent successivement au GDP-5′ et au GMP-5′ isolés par chromatographie sur papier dans différents solvants : éthanol 95 %-acétate d'ammonium M (75-30 V) à pH 7,5 et 3,8, propanol-ammoniaque-eau (6-3-1 V), isopropanol-acétate sodium M-sulfate d'ammonium saturé (2-18-80 V).

La position sur le carbone 5 du ribose, de la liaison mono-ester-phosphate, a été confirmée par chromatographie sur colonne de « Dower 1 » à l'aide d'un gradient d'élution formique très étalé. Le produit de l'hydrolyse du GDP X_1 (Cl H, N/50, 100° C, 30 mn) se comporte comme le GMP-5′ par rapport à des marques GMP-2′, 3′ et 5′-phosphates.

L'analyse de la fraction nucléotidique est résumée dans le tableau suivant (rapports molaires) :

Guanosine.	Phosphore total.	Phosphore labile.	Ribose.
1	1,86	0,95	0,98

b. Le sucre lié au GDP-5′ est le fucose.

Après hydrolyse (ClH, N/50, 100°, 30 mn) les extraits sont passés sur échangeurs d'anions et de cations, puis soumis à la chromatographie et à l'ionophorèse pour l'identification du sucre.

Par rapport au 1-fucose et en surcharge avec celui-ci, le sucre du nouveau composé s'est toujours comporté comme le 1-fucose dans les mélanges chromatographiques suivants : *n*-butanol-acide acétique-eau (4-1-5);

acétate d'éthyle-pyridine-eau (5-2,1-1,5); phénol-eau-ammoniaque (10-5-0,1). L'ionophorèse, [tampon borate pH 9, selon (3)] et la chromato-ionophorèse (première dimension : phénol ammoniaque; deuxième dimension : ionophorèse, tampon borate pH 9), conduisent au même résultat.

Les révélations pour les sucres aminés (ninhydrine), les acétylhexosamines (paradiméthyl-aminobenzaldéhyde), les cétoses (β-indol acétique, naphto-résorcinol, anthrone), les heptuloses [orcinol, selon (4)], l'acide neuraminique [orcinol, selon (5)], sont négatives.

Par contre, le phloroglucinol selon (6) colore les spots en jaune comme les méthyl-pentoses. Enfin, les spots élués puis colorés selon (7) présentent le spectre des méthyl-pentoses.

La similitude des comportements chromatographiques et ionophorétiques du sucre du nouveau composé et du fucose permet d'affirmer que le fucose est le méthyl pentose lié au GDP-5'.

Le guanosine-5' di-phosphate fucose n'étant pas réducteur, le fucose doit être estérifié sur le carbone 1, porteur du groupement réducteur.

(1) R. Denamur, G. Fauconneau et G. Guntz, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 492.
(2) R. Denamur, G. Fauconneau et G. Guntz, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 652.
(3) R. Consden, W. M. Stanier, *Nature*, 169, 1952, p. 783.
(4) R. Klevstrand et A. Nordal, *Acta Chemica Scand.*, 4, 1950, p. 1320.
(5) R. Heyworth et J. S. D. Bacon, *Biochem. J*, 66, 1957, p. 41.
(6) E. Borenfreund et Z. Dische, *Arch. Biochem. Biophys.*, 67, 1957, p. 239.
(7) Z. Dische et L. B. Shettles, *J. Biol. Chem.*, 192, 1951, p. 579.
(8) GDP-5' : Guanosine-5', diphosphate; GMP-5' : Guanosine-5', monophosphate.

(*Centre National de Recherches Zootechniques, Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.*)

BACTÉRIOLOGIE. — *Sur les propriétés toxigènes des staphylocoques, conservés en milieu nutritif ou en plasma humain oxalaté, en présence de* P. æruginosa. Note de MM. **Rémy Richou**, **Raoul Kourilsky** et Mme **Henriette Richou**, transmise par M. Gaston Ramon.

Certains auteurs ont posé le problème de l'exaltation de la virulence du staphylocoque du fait de son association avec d'autres germes.

Duchesnay (1), par exemple, a constaté que le pouvoir pathogène des staphylocoques était exalté, *in vitro*, par leur culture en présence de *Proteus* morts ou vivants et Tournerie (2) a attiré l'attention sur l'association parfois rencontrée du staphylocoque avec le *Bacille d'Eberth* ou avec *Pseudomonas æruginosa.*

De notre côté, nous avons étudié dans quelles conditions un staphylocoque associé à une souche de *Pseudomonas æruginosa* — isolée de l'urine d'un malade atteint d'une infection rénale à staphylocoque et à *P. æruginosa* — conservait ses propriétés toxigènes.

Des tubes renfermant : soit 1 ml d'une culture de 24 h, en milieu à base de digestion papaïnique de viande de cheval ([3]) de la souche de *P. æruginosa* F. et 1 ml d'une culture de 24 h, dans le même milieu, du staphylocoque Bouley; soit 1 ml de plasma humain oxalaté, 0,5 ml de la culture de *P. æruginosa* et 0,5 ml de la culture du staphylocoque; soit 2 ml de la culture de *P. æruginosa* F.; soit 2 ml de la culture du staphylocoque, sont conservés à la température du laboratoire.

Après des temps de conservation différents, ces divers mélanges sont ensemencés dans des ballons contenant 150 ml de milieu à base de digestion papaïnique de viande de cheval. Après 7 jours de culture à 37°, en atmosphère de 80 % d'air et de 20 % de CO_2, on filtre sur bougies Chamberland L_2 ou L_3. Dans les filtrats ainsi obtenus on évalue, d'une part, la dose minima hémolytique (D. M. H.) vis-à-vis des globules de lapin et, d'autre part, le pouvoir gélatinolytique et le pouvoir fibrinolytique.

Le tableau ci-dessous rend compte des résultats obtenus :

Temps de conservation.	Germes ensemencés.	Pouvoir hémolytique α (D. M. H.).	Gélatinolysine (en unités).	Fibrinolysine (en unités).
16 jours....	*P. æruginosa* + staphylo. en R. A. P.	0,30	+1 000 —3 000	+ 30 — 50
	P. æruginosa + staphylo. en plasma	+1	+1 000 —3 000	+ 30 — 50
	P. æruginosa seul en R. A. P.	+1	+1 000 —3 000	+ 30 — 50
	Staphylo. seul en R. A. P.	+1/100 —1/50	+ 15 — 20	–
42 jours....	*P. æruginosa* + staphylo. en R. A. P.	+ 0,10 — 0,15	+3 000	+100 —300
	P. æruginosa + staphylo. en plasma	+1	+2 000 —3 000	+100 —300
	P. æruginosa seul en R. A. P.	+ 0,15 — 0,20	+2 000 —3 000	+100 —300
	Staphylo. seul en R. A. P.	+1/2 000 —1/1 000	+ 10 — 30	–
97 jours....	*P. æruginosa* + staphylo. en R. A. P.	0,05	+1 500 —2 000	10
	P. æruginosa + staphylo. en plasma	0,30	+3 000 —5 000	+ 30 — 50
	P. æruginosa seul en R. A. P.	+1	+5 000 —8 000	+ 50 —100
	Staphylo. seul en R. A. P.	+1/2 000 —1/1 500	+ 30 — 50	–
128 jours....	*P. æruginosa* + staphylo. en R. A. P.	+1/10 —1/3	+1 000 —3 000	+ 30 — 50
	P. æruginosa + staphylo. en plasma	+1/50 —1/10	+5 000 —8 000	+ 50 —100
	P. æruginosa seul en R. A. P.	+1	1 000	+ 30 — 50
	Staphylo. seul en R. A. P.	+1/1 000 —1/500	+ 50 — 100	–

Ces résultats montrent que le staphylocoque, conservé en présence de *P. æruginosa* pendant plus ou moins longtemps, se montre dès le 16e jour incapable d'élaborer l'hémolysine α ou seulement en très faible quantité, comparativement au staphylocoque témoin.

Par contre, *P. æruginosa* conservé seul, ou en association avec le staphylocoque, produit, lorsqu'il est cultivé dans des conditions favorables, des quantités importantes de gélatinolysine et de fibrinolysine.

Ces résultats semblent indiquer que, dans les infections dans lesquelles on rencontre associés le *Staphylocoque* et *P. æruginosa*, le rôle pathogène principal est dévolu à *P. æruginosa*.

(1) DUCHESNAY, *Therap.*, 8, 1953, p. 632.
(2) Mme J. TOURNERIE, *Rôle des staphylocoques pathogènes dans les syndromes intestinaux de l'adulte* (*Thèse de Médecine*, Bordeaux, 1956).
(3) Milieu R. A. P. de G. RAMON, *Comptes rendus*, 211, 1940, p. 304; 213, 1941, p. 846, *Revue d'Immunologie*, 7, 1942, p. 1.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *La résorption intestinale du cholestérol 4-^{14}C chez le Rat et l'influence du sitostérol.* Note de Mme **NICOLE BERTHOLD-GODEFROY** et M. **RENÉ WOLFF**, présentée par M. Léon Binet.

Après administration orale de cholestérol 4-^{14}C, on observe, chez le Rat, une absorption intestinale qui atteint 70 %. En présence de sitostérol, cette absorption n'atteint plus que 56 %.

Les corrélations signalées entre l'athéromatose et le métabolisme du cholestérol ont attiré l'attention de nombreux chercheurs sur la résorption intestinale de ce stérol. Cette résorption semble jouer un rôle important dans la genèse de l'athéromatose.

La résorption intestinale du cholestérol peut être évaluée, indirectement, par la mesure de la cholestérolémie ou, directement, au moyen du cholestérol marqué, soit par la mesure du cholestérol passé dans la lymphe [Hernandez et coll. (1)], soit par l'établissement d'un bilan.

La cholestérolémie ne présente de modifications post-prandiales que dans certaines espèces animales. Au surplus, elle ne reflète que de façon très incomplète et incertaine, les phénomènes d'absorption qui se passent au niveau de la muqueuse intestinale.

La méthode par récolte de la lymphe présente, elle, des difficultés techniques et des inconvénients (*voir* plus loin).

Toutes ces raisons nous ont amenés à adopter la méthode des bilans. Nous l'avons appliquée à neuf rats, sacrifiés 48 h après administration orale d'une dose définie de cholestérol 4-^{14}C.

Les stérols radioactifs, précipitables par la digitonine, sont extraits à partir des matières fécales des 48 h, ainsi que de la paroi intestinale et de son contenu.

Une telle méthode ne renseigne que sur le bilan global et non sur les échanges transitoires de cholestérol entre milieu intérieur et contenu intestinal.

Afin de connaître l'influence du sitostérol, nous avons effectué une étude analogue sur une série de neuf rats recevant, en même temps que le cholestérol, du sitostérol.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — 1° *Régime alimentaire.* — Neuf rats ♀, d'un poids moyen de 200-220 g, furent soumis, avant l'expérimentation, à un régime équilibré (Ratigène). Quinze jours avant l'épreuve, le ratigène fut remplacé par le régime de Hernandez et coll. ([1]). Nous avons ensuite administré, par sonde stomacale, à des animaux non à jeun, 0,25 ml d'huile de coton, puis 0,25 ml de la même huile additionnée de cholestérol 4-^{14}C dont l'activité correspondait à 560 000 désintégrations par minute, et de 4 mg de cholestérol ordinaire, comme entraîneur.

Les animaux furent sacrifiés par décapitation, 48 h après l'administration du cholestérol, et la totalité des matières fécales éliminées depuis 48 h, ainsi que l'intestin et son contenu, furent broyés en présence d'alcool et soumis à une extraction à l'alcool bouillant pendant 8 h dans l'appareil de Kumagawa.

2° *Préparation des échantillons et comptage.* — Les méthodes de dosage du cholestérol radioactif font habituellement usage de la saponification pour séparer les acides et les stérols. Or, ces derniers, dans le contenu et dans la paroi intestinale, existent à l'état libre [Favarger ([2])]. D'autre part, la presque totalité de ces stérols est précipitable par la digitonine, alors que des produits de la transformation hépatique du cholestérol, tels que les sels biliaires, ne le sont pas. On peut ainsi séparer les stérols non absorbés, sans avoir recours à la saponification.

Nous avons opéré sur une partie aliquote de l'extrait alcoolique et précipité les stérols d'après la méthode de Sperry ([3]).

Le comptage de la radioactivité a été effectué sur un échantillon du digitonoside obtenu par dissolution dans l'alcool méthylique et déposé dans une cupule en aluminium. Voici les résultats expérimentaux obtenus sur trois séries, de trois rats chacune :

Cholestérol administré : 560 000 c. p. m.

	Série 1.	Série 2.	Série 3.
Stérols récupérés dans les matières fécales et le contenu intestinal..............	128 000	146 000	176 000
	122 000	218 000	192 000
	200 000	192 000	218 000

Moyenne de cholestérol non absorbé : 170 000 ± 37 300

$$\% \text{ de cholestérol résorbé} = \frac{560\,000 - 170\,000}{560\,000} \times 100 = 70\,\% \pm 14,3.$$

Dans une deuxième expérience, nous avons administré à trois lots de trois rats chacun, par sonde stomacale, 0,25 ml d'huile de coton contenant 25 mg de sitostérol, puis 0,25 ml d'huile de coton additionnée de cholestérol 4-^{14}C dont l'activité correspondait à 560 000 c.p.m., plus 4 mg de cholestérol ordinaire, comme entraîneur.

Cholestérol administré : 560 000 c. p. m.

	Série 1.	Série 2.	Série 3.
Stérols récupérés dans les matières fécales et le contenu intestinal	183 000	280 000	212 000
	325 000	304 000	244 000
	230 000	227 000	259 000

Moyenne de cholestérol non absorbé : 250 000 ± 45 000.

$$\% \text{ de cholestérol résorbé} = \frac{560\,000 - 250\,000}{560\,000} \times 100 = 56\,\% \pm 10.$$

Discussion. — 1° *Résorption intestinale du cholestérol.* — Chez un rat soumis à un régime normal et étudié dans des conditions physiologiques, celle-ci s'élève à 70 % ± 14,3 %. Ces chiffres sont en accord avec ceux trouvés par Burke et coll. ([4]) chez des rats soumis à un régime riche en cholestérol, et par Bugnard et coll. ([5]) chez des rats carencés en lipides et en cholestérol. On peut conclure de l'ensemble de ces résultats que le régime alimentaire, en particulier sa richesse en cholestérol, n'exerce aucune action sur l'absorption intestinale de ce produit.

Nos résultats, par contre, diffèrent notablement de ceux obtenus, sur la lymphe, par Hernandez et coll. ([1]). Ces auteurs n'y retrouvent que 25 % des stérols administrés. Cette différence peut s'expliquer par l'impossibilité d'une récolte quantitative de la lymphe et par les conditions expérimentales très éloignées des conditions physiologiques dans lesquelles cette recherche a été effectuée.

2° *Effet du sitostérol.* — L'administration de sitostérol à la dose de 25 mg, en présence de 1/6e de cholestérol, est suivie d'une baisse de l'absorption du cholestérol : celle-ci passe de 70 à 56 %. Cette baisse est statistiquement significative.

Une baisse analogue, mais d'un degré moindre, a été signalée par Burke ([4]) chez des rats soumis préalablement à un régime riche en cholestérol.

La réaction obtenue dans notre travail est, cependant, nettement inférieure à celle trouvée par Hernandez ([1]). Mais, les critiques faites précédemment au travail de ces auteurs, s'appliquent aussi à leurs études sur l'effet du sitostérol.

D'autre part, il n'est pas possible de superposer nos résultats à ceux fournis par la mesure de la cholestérolémie post-prandiale chez le Lapin.

et le Poussin : celle-ci fait apparaître une action antagoniste du sitostérol plus puissante que celle observée chez le Rat.

En conclusion, l'étude de l'absorption intestinale du cholestérol par la méthode des bilans montre, chez le Rat normal, une absorption importante, atteignant 70 % de la dose administrée et indépendante du régime. Elle s'abaisse à 56 % sous l'influence d'un excès de sitostérol.

(1) H. H. HERNANDEZ, D. W. PETERSON, I. L. CHAIKOFF et W. G. DAUBEN, *Proc. Soc. exptl. Biol. Med.*, 83, 1953, p. 498-499.

(2) P. FAVARGER et E. F. METZGER, *Helv. Chim. Acta*, 35, 1952, p. 1811-1819.

(3) W. M. SPERRY et M. WEBB, *J. Biol. Chem.*, 187, 1950, p. 97.

(4) K. A. BURKE, R. F. J. MC CANDLESS et D. KRITCHEVSKY, *Proc. Soc. exptl. Biol. Med.*, 87, 1954, p. 87.

(5) L. BUGNARD, F. CHEVALLIER et J. COURSAGET, *J. Physiologie*, 45, 1953, p. 463-469.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté de Médecine, Nancy.*)

A 15 h 45 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 25.

R. C.

ERRATA.

(*Comptes rendus* du 10 mars 1958.)

Note présentée le 24 février 1958, de M. *Hubert Leboutet*, M[lle] *Germaine Vincent* et M. *Robert Warnecke*, Sur un nouveau type d'accélérateur linéaire d'électrons à générateur haute fréquence incorporé :

Page 1519, dans le titre, *au lieu de* M. Henri Leboutet, M[lles] Germaine Vincent et Rose Warnecke, *lire* M. Hubert Leboutet, M[lle] Germaine Vincent et M. Robert Warnecke.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 19 MAI 1958.

PRÉSIDENCE DE M. PAUL MONTEL.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** informe l'Académie qu'à l'occasion des fêtes de la Pentecôte, la prochaine séance hebdomadaire aura lieu le mercredi 28 mai au lieu du lundi 26.

M. **Jacques Hadamard** signale à l'Académie la présence de M. **Jean Karamata**, Membre de l'Académie des sciences de Yougoslavie, Professeur à l'Université de Genève. M. le Président lui souhaite la bienvenue et l'invite à prendre part à la séance.

PRÉSENTATIONS.

Dans la formation d'une liste de candidats à la Chaire de Phanérogamie du Muséum National d'Histoire naturelle, pour la première ligne, M. *André Aubreville* obtient 38 suffrages contre 13 à M. *Jacques Leandri*; il y a 3 bulletins blancs.

Pour la seconde ligne, M. *Jacques Leandri* obtient 38 suffrages; il y a 12 bulletins blancs.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation Nationale de la Jeunesse et des Sports, comprendra :

En première ligne.............. M. **André Aubreville.**
En seconde ligne................ M. **Jacques Leandri.**

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée de la **Première Conférence internationale sur le Traitement des Données Scientifiques**, qui aura lieu à Paris ou à Rome, du 15 au 20 juin 1959.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Bibliografia fizicii Romîne biografii*, par C. G. Bedreag;

2° Academiei Republicii Populare Romîne. *Comptes rendus des travaux de la Conférence internationale de Genève sur l'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques*;

3° Id. *Morfogeneza vitelusului*, par Vasile D. Mîrza et Maria E. Teodorescu;

4° Id. *Gastritele*, par S. Iagnov et V. V. Maximilian;

5° Id. *Diagnosticul de laborator al inframicrobiozelor umane*, par N. Cajal;

6° *The vascular anatomy of long bones, a radiological and histological study*, by Gunnar Tilling (*Thèse*, Uppsala);

7° *Ion Exchange Chromatography of Proteins and some Applications to the Study of different Phosphoesterases*, by Hans G. Boman (*Thèse*, Uppsala);

8° *Studies on the ætiology of non-diphteritic croup, with special reference to the study of a virus isolated from children with this disease*, by Lennart Philipson (*Thèse*, Uppsala);

9° *Spectroscopic investigations of some isotopes in the nuclear lead region, Construction of a Beta-Ray spectrometer*, by Edvin Arbman (*Thèse*, Uppsala);

10° *Construction of an électronic time-delay and pulse-height analyser with associated equipment. Application to measurements on short-lived alpha-emitters and nuclear isomers, by* Per-Arne Tove (*Thèse*, Uppsala);

11° *Elektro-nystagmografi vid kalorikt och rotatoriskt prov*, par Jean Stahle (*Thèse*, Uppsala);

12° *Studies of the Swedish heterobasidiomycetes and aphyllophorales with special regard to the family corticiaceæ*, by John Eriksson (*Thèse*, Uppsala);

13° *Studies on preparative vertical zone electrophoresis, with special reference to the isolation of some protein fractions from individual human sera at* pH 4-6, by A. Helge F. Laurell (*Thèse*, Uppsala);

14° *The observer error in multiple interpretation of photofluorograms*, by Hanns J. Bauer (*Thèse*, Uppsala);

15° *The tympanic muscles and their reflexes, Physiology and Pharmacology*

with special regard to noise generation by the muscles, par RICHARD WERSÄLL (*Thèse*, Uppsala);

16° Universidad de Buenos Aires. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. *Contribuciones Cientificas, serie Botanica*. Volume I, n°s 1, 2 et 3;

17° Republica Argentina. *Publicaciones de la Comision Nacional de Energia Atomica, serie Geologia*. Volume I, n° 1;

18° U. S. Atomic Energy Commission : *Reactor fuel processing*. Volume I, n° 1; — *Power reactor technology*. Volume I, n° 1; — *Reactor core materials*. Volume I, n° 1.

THÉORIE DES NOMBRES. — *Sur certains entiers algébriques.*

Note de Mlle **MARTHE HUGOT** et M. **CHARLES PISOT**, présentée par M. Paul Montel.

Le but de cette Note est de montrer le théorème suivant : *Un entier algébrique α dont tous les conjugués autres que lui-même sont en module ≤ 1 est zéro d'un polynome dont les coefficients sont des entiers rationnels de valeur absolue inférieure à α.*

Dans le cas où aucun conjugué de α n'est sur le cercle-unité, nous l'appellerons un nombre θ, dans le cas où un de ses conjugués est sur le cercle-unité, nous l'appellerons un nombre σ; dans ce dernier cas, on sait que tous les conjugués de σ sauf σ et $1/\sigma$ sont sur le cercle-unité.

1. *Cas d'un nombre* θ. — Soient $\theta_2, \theta_3, \ldots, \theta_s$ les conjugués de θ pour lesquels on a

$$|\theta_s| \leq \ldots \leq |\theta_2| < 1 \leq p < \theta < p+1.$$

Alors $\theta^n + \theta_2^n + \ldots + \theta_s^n = u_n$ où u_n est un entier rationnel.

Posons $u_n = \theta^n + \varepsilon_n$, avec $\varepsilon_n = \theta_2^n + \theta_3^n + \theta_4^n + \ldots + \theta_s^n$, donc $|\varepsilon_n| \leq (s-1)|\theta_2|^n$.

Montrons qu'on peut trouver deux entiers m et k tels que, pour tout $n \geq m$, les u_n vérifient une relation de récurrence à coefficients entiers a_j,

$$v_n = a_0 u_n + a_1 u_{n+1} + \ldots + a_k u_{n+k} = 0, \qquad \text{où} \quad |a_j| \leq p.$$

De la relation

$$v_{n+1} - \theta v_n = a_0(\varepsilon_{n+1} - \theta\varepsilon_n) + \ldots + a_k(\varepsilon_{n+k+1} - \theta\varepsilon_{n+k}),$$

on déduit

$$|v_{n+1} - \theta v_n| \leq (k+1)(1+\theta)(s-1)p|\theta^2|^n$$

par suite. si

(1) $$p(k+1)(1+\theta)(s-1)|\theta_2^n| < 1,$$

la condition $v_n = 0$ entraîne $v_{n+1} = 0$, et dans ce cas il suffira que $v_m = 0$ pour que $v_n = 0$ pour tout $n \geq m$.

Posons alors

$$w_m = b_0|u_m| + \ldots + b_k|u_m + k|, \qquad \text{où} \quad 0 \leq b_j \leq p,$$

d'où

$$\varpi_m \leqq p(k+1)\,|u_{m+k}| = p(k+1)\,|\theta^{m+k} + \varepsilon_{m+k}|,$$

$$\varpi_m \leqq p(k+1)\,\theta^{m+k} + \frac{1}{1+\theta} < (p+1)(k+1)\,\theta^{m+k} - 1.$$

En appliquant le principe des tiroirs de Dirichlet, on voit que si

$$(p+1)^{k+1} > (p+1)(k+1)\,\theta^{m+k},$$

c'est-à-dire

(2) $$(p+1)^k > (k+1)\,\theta^{m+k},$$

ϖ_m prend la même valeur pour deux systèmes différents de b_j et, par différence, on obtient la relation de récurrence cherchée, donc le polynome cherché.

Le problème revient donc à chercher deux entiers m et k vérifiant les inégalités (1) et (2); on voit facilement que c'est possible quel que soit θ.

2. *Cas d'un nombre* σ. — Soit un nombre θ du corps de $\sigma + (1/\sigma)$, d'après le théorème de Minkowski, on peut choisir θ tel que, quel que soit $\sigma > 0$, on ait les inégalités

$$|\theta_2| \leqq \gamma, \quad \ldots, \quad |\theta_s| \leqq \gamma, \quad |\theta| \leqq \frac{\sqrt{\Delta}}{\gamma^{s-1}},$$

Δ étant le discriminant du corps de θ,

$$\theta\sigma^n + \theta_2(\sigma_2^n + \bar{\sigma}_2^n) + \ldots + \theta_s(\bar{\sigma}_s^n + \bar{\sigma}_s^n) + \frac{\theta}{\sigma^n} = u_n,$$

où u_n est un entier rationnel, posons $u_n = \theta\sigma^n + \varepsilon_n$, où

$$\varepsilon_n = \theta_2(\sigma_2^n + \bar{\sigma}_2^n) + \ldots + \theta_s(\sigma_s^n + \bar{\sigma}_s^n) + \frac{\theta}{\sigma_n},$$

$$|\varepsilon_n| \leqq 2(s-1)\gamma + \frac{\sqrt{\Delta}}{\gamma^{s-1}\sigma^n}.$$

Montrons qu'il existe une relation du type précédent; par un calcul analogue à celui du paragraphe 1, on obtient

$$|v_{n+1} - \theta v_n| < p(k+1)(1+\sigma)\left[2\gamma(s-1) + \frac{\sqrt{\Delta}}{\gamma^{s-1}\sigma^n}\right]$$

si

$$p(k+1)(1+\sigma)\left[2\gamma(s-1) + \frac{\sqrt{\Delta}}{\gamma^{s-1}\sigma^n}\right] < 1$$

et $v_m = 0$, on aura la relation de récurrence cherchée, pour cela il suffit que m, k et γ vérifient les trois inégalités suivantes :

$$2\gamma(s-1) < \frac{1}{2p(k+1)(1+\sigma)},$$

$$\frac{\sqrt{\Delta}}{\gamma^{s-1}\sigma^m} < \frac{1}{2p(k+1)(1+\sigma)};$$

$$(p+1)^k > (k+1)\sigma^{m-k},$$

la dernière inégalité est obtenue par un calcul semblable à celui qui a permis d'établir l'inégalité analogue pour les nombres θ.

On voit facilement qu'il est possible de déterminer γ, k et m par les trois inégalités précédentes; on peut établir ainsi l'existence de la relation de récurrence cherchée.

TOPOLOGIE. — *Sur la suite exacte d'homotopie.*
Note de M. **Weishu Shih**, présentée par M. Jean Leray.

Étant donné une application simpliciale $f:X \rightarrow Y$, on généralise la notion de suite exacte d'homotopie (définie classiquement lorsque f est une injection ou une fibration), en définissant un nouveau groupe π_n^f, invariant du type d'homotopie de f. On se propose ensuite de déterminer ce groupe en tant qu'extension (1).

1. Soient X et Y deux ensembles simpliciaux de Kan (2) et f une application simpliciale de X dans Y appliquant le sommet $x_0 \in X$ sur le sommet $y_0 \in Y$. Soit $[Y, X]^f$ l'ensemble simplicial dont les simplexes de dimension n sont les couples (x, y) formés d'un simplexe y, de dimension $n+1$ de Y et d'un simplexe x de dimension n de X tel que $\partial_0 y = f(x)$, les opérateurs faces et dégénérescences étant définis par $\partial_i = (\partial_{i+1}, \partial_i)$ et $s_i = (s_{i+1}, s_i)$.

La projection canonique $(y, x) \rightarrow x$ fait de $[Y, X]^f$ un fibré au sens de Kan, de base X; la fibre Y^* au-dessus de x_0 s'identifie canoniquement à l'espace des lacets de Y au point base y_0 [défini par Moore (4)]. Si X' et Y' sont des ensembles simpliciaux, f', h, k des applications simpliciales de X dans Y', X dans X', Y dans Y' resp., telles que $kf = f'h$, on a alors une application fonctorielle évidente $(k, h):[Y, X]^f \rightarrow [Y', X']^{f'}$ compatible avec les fibrations. En particulier si j est l'application identique de Y, alors $[Y, Y]^j$ s'identifie canoniquement à l'espace des chemins de Y; donc $[Y, X]^f$ est le fibré induit par f de l'espace des chemins de Y.

2. En désignant par π_n^f le $n^{\text{ième}}$ *groupe d'homotopie de* $[Y, X]^f$ et en identifiant le $n^{\text{ième}}$ groupe d'homotopie de Y^* au $n+1^{\text{ième}}$ groupe d'homotopie de Y, la suite exacte d'homotopie du fibré $[Y, X]^f \rightarrow X$ donne la *suite exacte d'homotopie de* f :

$$\ldots \rightarrow \pi_{n+1}(X) \rightarrow \pi_{+1}(Y) \rightarrow \pi_n^f \rightarrow \pi_n(X) \rightarrow \pi_n(Y) \rightarrow \ldots$$

L'application (k, h) induit un homomorphisme de la suite exacte d'homotopie de f dans celle de f'; en particulier, si k et h sont des homotopies équivalentes, elle induit un isomorphisme. De plus, si f et g sont deux applications homotopes, alors π_n^f est canoniquement isomorphe à π_n^g; on en conclut que *les groupes sont des invariants du type d'homotopie du triple* (X, Y, f).

3. Si f est l'application identique d'un sous-ensemble simplicial X de Y, la suite exacte d'homotopie de f n'est autre que la suite exacte d'homotopie de Y

relative à X. Si f est la projection d'une fibration de X sur Y, alors π_n^f est canoniquement isomorphe au $n^{\text{ième}}$ groupe d'homotopie de la fibre au-dessus de x_0, et la suite exacte d'homotopie de f donne la suite exacte d'homotopie du fibré. Enfin, lorsque f est une application simpliciale de X dans le classifiant $\overline{W}(G)$ ([2]) d'un groupe simplicial G, le $n^{\text{ième}}$ groupe d'homotopie du fibré induit par f de W(G) est canoniquement isomorphe à π_n^f.

4. Si C désigne le foncteur qui fait correspondre à tout ensemble simplicial X le groupe simplicial C(X; G) des chaînes de X à coefficients dans G, le groupe $\pi_n^{C(f)}$ est défini et sera noté H_{n+1}^f. En tenant compte de l'isomorphisme ([2]) canonique de $\pi_n(C(X; G))$ et $H_n(X; G)$, la suite exacte d'homotopie de $C(f)$ donne *la suite exacte d'homologie de f :*

$$\to H_{n+1}(X;\,G) \to H_{n+1}(Y;\,G) \to H_{n+1}^f(G) \to H_n(X;\,G) \to \ldots$$

Dans le cas particulier où f est l'application identique d'un sous-ensemble simplicial X de Y, on retrouve naturellement la suite exacte d'homologie relative.

Considérons l'application i de X dans C(X) (c'est-à-dire le groupe simplicial des chaînes de X à coefficients entiers) qui fait correspondre à tout simplexe x.X la chaîne $1.x$; la suite exacte d'homotopie de i donne la suite exacte de J. H. C. Whitehead ([5]) :

$$\ldots \to \pi_{n+1}(X) \to H_{n+1}(X) \to \pi_n^i \to \pi_n(X) \to H_n(X) \to \ldots$$

5. Étant donné l'application simpliciale $f : X \to Y$, on se propose vu la suite exacte d'homotopie de f, de déterminer le groupe π_n^f comme élément de Ext(ker(n), coker($n+1$)), où ker(n) et coker($n+1$) designent respectivement le noyau et le conoyau des homomorphismes induits par f : $\pi_n(X) \to \pi_n(Y)$ et $\pi_{n+1}(X) \to \pi_{n+1}(Y)$. Pour simplifier, nous poserons $\pi_n(X) = \pi_n$ et $\pi_n(Y) = \pi'_n$.

Soient A et B deux groupes abéliens, m et n des entiers, $m > n$. Désignons par $K(A, n, B, m, \varkappa_n)$ le fibré de base $K(A, n)$, de fibre $K(B, m)$ et d'invariant d'Eilenberg-Mac-Lane ([3]) $\varkappa_n \in H^{m+1}(A, n, B)$. Soit p sa projection. Son $m^{\text{ième}}$ groupe de cohomologie à coefficients dans un groupe abélien G sera désigné par $H^m(\varkappa_n, G)$.

Lemme. — *Soit* E *un ensemble simplicial tel que* $\pi_i(E) = 0$ *pour* $0 < i \leqq n-1$. *Les classes d'homotopie des applications de* E *dans* $K(A, n, B, m, \varkappa_n)$ *qui se projettent par p sur des applications homotopes à l'application constante, correspondent biunivoquement aux éléments de* $H^m(E, G)$.

Le $(n+1)^{\text{ième}}$ système de Postnikov de X est fibré sur le $(n-1)^{\text{ième}}$, la fibre ayant le type d'homotopie de $K(\pi_n, n, \pi_{n+1}, n+1, k_n(X))$, où $k_n(X)$ désigne le $n^{\text{ième}}$ invariant ([3]) d'Eilenberg-Mac-Lane de X. L'application f applique cette fibre sur la fibre correspondante de la décomposition de Postnikov de Y et détermine donc une application f_{n-1}^{n+1}, définie à une homotopie près, de $K(\pi_n, n, \pi_{n+1}, n+1, k_n(X))$ dans $K(\pi'_n, n, \pi'_{n+1}, n+1, k_n(Y))$. Le composé

des applications naturelles

$$\mathrm{K}(\ker(n),\, n,\, \pi_{n+1},\, n+1,\, k_n^*) \longrightarrow \mathrm{K}(\pi_n,\, n,\, \pi_{n+1},\, n+1,\, k_n(\mathrm{X})) \xrightarrow{f_{n-1}^{n+1}} \mathrm{K}(\pi'_n,\, n,\, \pi'_{n+1},\, n+1,\, k_n(\mathrm{Y})) \rightarrow \mathrm{K}(\pi'_n,\, n),$$

[où k_n^* est l'image de $k_n(\mathrm{X})$ par l'homomorphisme

$$\mathrm{H}^{n+2}(\pi_n,\, n,\, \pi_{n+1}) \rightarrow \mathrm{H}^{n+2}(\ker(n),\, n,\, \pi_{n+1})]$$

est homotope à l'application constante. Donc, en vertu du lemme, on obtient une classe bien déterminée $\eta_n^f \in \mathrm{H}^{n+1}(k_n^*,\, \pi'_{n+1})$ qui est évidemment un invariant du type d'homotopie de f.

Soit μ_n^f l'image de η_n^f par l'homomorphisme canonique : $\mathrm{H}^{n+1}(k_n^*,\, \pi'_{n+1}) \rightarrow \mathrm{H}^{n+1}(k_n^*,\, \mathrm{coker}(n+1))$. Ayant appliqué la formule des coefficients universels au groupe $\mathrm{H}^{n+1}(k_n^*,\, \mathrm{coker}\,(n+1))$, on peut montrer que μ_n^f se trouve en fait dans le sous-groupe identifié à $\mathrm{Ext}(\mathrm{H}_n(k_n^*),\, \mathrm{coker}\,(n+1)) \approx \mathrm{Ext}(\ker(n),\, \mathrm{coker}\,(n+1))$ en vertu de l'isomorphisme canonique $\mathrm{H}_n(k_n^*) \approx \ker(n)$.

THÉORÈME I. — *Le groupe* π_n^f *est isomorphe à l'élément de* Ext (ker (n), coker $(n+1)$) *déterminé par la classe* η_n^f (*ou* μ_n^f).

6. *Autre interprétation.* — Soient $(\xi_0,\, \xi_1\, \ldots,\, \xi_n) \in \prod_{n+1} \ker(n)$; d'après le théorème d'addition d'homotopie ([3]), il existe un simplexe x de dimension $n+1$ de X tel que $\partial_i \partial_j x = s_0^{n-1} x_0$ et $\{\partial_0 x\} = \xi_0,\, \ldots,\, \{\partial_i x\} = \xi_{i-1} + \xi_i,\, \ldots,$ $\{\partial_{n+1} x\} = \xi_n$, où $\{\partial_i x\}$ désigne l'élément de π_n défini par $\partial_i x$. Si l'on suppose pour simplifier Y minimal, on a $\partial_i f(x) = s_0^n y_0$; ainsi $f(x)$ définit un élément de π'_{n+1}, donc ce coker $(n+1)$, qui est en fait indépendant du choix de x. On a donc défini une application $f_{[n]} : \prod_{n+1} \ker(n) \rightarrow \mathrm{coker}\,(n+1)$. Comme les éléments de $\prod_{n+1} \ker(n)$ ne sont autres que les simplexes de dimension $n+1$ de $\mathrm{K}(\ker(n),\, n)$, on a ainsi défini une cochaîne, qui est même un cocycle, et qui détermine donc un élément $\varphi_n \in \mathrm{H}^{n+1}(\ker(n),\, n,\, \mathrm{coker}\,(n+1)) \approx \mathrm{Ext}(\ker(n),\, \mathrm{coker}\,(n+1))$.

THÉORÈME II. — *Le groupe* π_n^f *est isomorphe à l'élément de* Ext (ker (n) coker $(n+1)$) *défini par* φ_n.

(1) L'auteur a profité de conversations avec A. Haefliger.

(2) H. CARTAN, Séminaire 1956-1957, exp . 1.

(3) S. EILENBERG et S. MAC-LANE, *Ann. Math.*, 51, 1950, p. 514.

(4) J. C. MOORE, *Algebraic Homotopy Theory*, Princeton, 1956, et Séminaire Cartan 1954-1955, exp. 19.

(5) J. H. C. WITEHEAD, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S. A.*, 36, 1950, p. 55.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la caractérisation de la transformation de Fourier des distributions*. Note (*) de M. SERGE VASILACH, présentée par M. Jacques Hadamard.

Caractérisation de la transformation de Fourier des distributions à l'aide de la théorie des noyaux.

1. Les notations sont celles de L. Schwartz [1], [2], [3]. X^n, Y^n sont deux espaces numériques isomorphes à R^n, $n \geqq 1$; $x = \{x_1, x_2, \ldots, x_n\}$ est un point de X^n; $y = \{y_1, y_2, \ldots, y_n\}$ un point de Y^n.

On sait [*voir* [2], théorème II, et [3], théorème des noyaux, p. 145] que

THÉORÈME I. — *Toute application linéaire continue de $\mathcal{D}_y$ dans $\mathcal{D}'_x$ faible peut être définie par*

$$(1) \qquad K.\varphi_y = \int_{Y^n} K_{xy}\varphi_y\, dy,$$

où $K_{xy} \in \mathcal{D}'_{xy}$ est un noyau-distribution déterminé d'une manière unique.

2. Soit $K \in \mathcal{D}'_{xy}$ un noyau quelconque définissant une application linéaire continue u de $\mathcal{D}_y$ dans $\mathcal{D}'_x$. Proposons-nous de déterminer le noyau K de telle sorte que l'application u vérifie la loi différentielle

$$(2) \qquad K\cdot\frac{\partial\varphi}{\partial y_j} = (ix_j)(K.\varphi) \qquad (j = 1, 2, \ldots, n),$$

quelle que soit $\varphi \in \mathcal{D}_y$.

Par définitions même des opérations définies par des noyaux, on a

$$(3) \qquad K.\frac{\partial\varphi}{\partial y_j} = -\frac{\partial K}{\partial y_j}.\varphi \qquad (j = 1, 2, 3, \ldots, n).$$

Donc le noyau K vérifie les relations différentielles

$$(4) \qquad \frac{\partial K}{\partial y_j} + ix_j K = 0 \qquad (j = 1, 2, 3, \ldots, n).$$

Pour intégrer ces relations différentielles, posons

$$(5) \qquad L = L_{xy} = \exp\left(i\sum_{j=1}^{n} x_j y_j\right) K_{xy}.$$

Compte tenu de (4) on trouve

$$\frac{\partial L}{\partial y_j} = 0 \qquad (j = 1, 2, 3, \ldots, n).$$

Donc L est une distribution de $\mathcal{D}'_{xy}$ qui ne dépend pas de y, soit

$$(6) \qquad L = L_x = L_x \otimes 1y.$$

De (5) et (6) on tire

(7) $$K_{xy} = L_x \exp\left(-i\sum_{j=1}^{n} x_j y_j\right),$$

et la transformation définie par K est

(8) $$\varphi_y \to L_x \mathcal{F} \varphi,$$

$\mathcal{F}$ étant la transformation de Fourier définie par le noyau $\left(\sum_{j=1}^{n}(-ix_j y_j)\right)$.

On a ainsi démontré le

THÉORÈME II. — *Tout noyau $K_{xy} \in \mathcal{D}'_{xy}$ définissant une application linéaire continue $u : \mathcal{D}_y \to \mathcal{D}'_x$, qui vérifie la loi différentielle*

$$K \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial y_j} = (ix_j)(K.\varphi) \qquad (j = 1, 2, 3, \ldots, n),$$

quelle que soit $\varphi \in \mathcal{D}_y$, est de la forme

$$K_{xy} = L_x \exp\left(-i\sum_{j=1}^{n} x_j y_j\right),$$

où L_x est une distribution de $\mathcal{D}'_{xy}$ qui ne dépend pas de y.

3. On sait par ailleurs [*voir* (2), p. 223-225] que si $\mathcal{A}$ est un espace de distributions faisant partie de l'ensemble Φ de tous les espaces permis (4) la connaissance de K détermine u sur $\mathcal{D}$ donc sur $\mathcal{A}$ puisque $\mathcal{D}$ est dense dans $\mathcal{A}$.

Donc toute application linéaire continue d'un espace de distributions dans un autre, si tous les deux appartiennent à Φ, est entièrement définie par un noyau K unique.

Un même noyau K est $\mathcal{A} \to \mathcal{B}$, pour une infinité de choix différents de $\mathcal{A}$ et $\mathcal{B}$ dans Φ.

Ainsi, le noyau de Fourier $\exp\left(\sum_{j=1}^{n}(-ix_j y_j)\right)$ est $\mathcal{S} \to \mathcal{S}$, $\mathcal{S}' \to \mathcal{S}'$, $O_M \to O'_C$, $\mathcal{E}' \to (\exp O_M)$, $L^2 \to L^2$, etc.

De plus, si $\mathcal{F}$ est la transformation de Fourier définie par ce noyau et si δ_y est la mesure de Dirac sur Y^n, on a

(9) $$\mathcal{F}(\delta_y) = 1,$$

et

(10) $$\mathcal{F}\left(\frac{\partial T}{\partial y_j}\right) = (ix_j)(\mathcal{F}T) \qquad (j = 1, 2, 3, \ldots, n),$$

quelle que soit la distribution T faisant partie de l'un des espaces de distributions pour lesquelles la transformation $\mathcal{F}_T$ a un sens.

La relation (10) est la loi différentielle fondamentale dans la transformation de Fourier : $\mathcal{F}$ transforme les opérateurs de dérivation en opérateurs de multiplication.

4. Supposons qu'on puisse prolonger l'application linéaire u en une application linéaire continue de $\mathcal{E}'_y$ (espace des distributions à support compact) dans $\mathcal{D}'_x$; si, dans ce cas, on prend l'image de δ_y égale à 1, i.e. $L_x \mathcal{F}(\delta_y) = 1$, alors la relation (8) nous donne

$$\delta_y \to L_x \mathcal{F}(\delta_y) = 1.$$

Mais $\mathcal{F}(\delta_y) = 1$, donc $L_x = 1$.

On a par conséquent :

THÉORÈME III (Caractérisation de la transformation de Fourier par la loi différentielle). — *Le seul noyau* $K \in \mathcal{D}'_{xy}$ *définissant l'application linéaire faiblement continue* $u : \mathcal{E}'_y \to \mathcal{D}'_x$, *qui vérifie la loi différentielle*

$$(11) \qquad K \cdot \left(\frac{\partial T_y}{\partial y_j}\right) = (ix_j)(K . T_y) \qquad (j = 1, 2, 3, \ldots, n),$$

quelle que soit $T_y \in \mathcal{E}'_y$, *et la condition*

$$(12) \qquad K \delta_y = 1,$$

est le noyau de Fourier $\exp\left(\sum_{j=1}^{n}(-ix_jy_j)\right)$.

(*) Séance du 5 mai 1958.

(1) L. SCHWARTZ, *Théorie des distributions*, I, 2e éd., Paris, 1957, II, Paris, 1951.

(2) L. SCHWARTZ, *Proc. of the International Congress of Mathematics*, Cambridge, 1, 1950, p. 220-230.

(3) L. SCHWARTZ, *Journal d'Analyse mathématique*, 6, 1954-1955, p. 88-148.

(4) Sur la définition de l'ensemble, *voir* (2), p. 223-225.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Files d'attente. Loi de survie d'un intervalle à partir d'un instant quelconque.* Note de M. **MAURICE GIRAULT**, présentée par M. Georges Darmois.

On suppose une file d'attente où les services obéissent à une loi quelconque de fonction caractéristique $\varphi(z)$ et les arrivées forment un processus de Poisson. Lorsqu'un client se présente, le service en cours doit se prolonger pendant une durée V à partir de cet instant, la fonction caractéristique de V est

$$\varphi_V(z) = \frac{\varphi(z) - 1}{z\varphi'(0)}.$$

On rencontre en recherche opérationnelle (à propos des files d'attente) le problème suivant : l'axe de temps est divisé par un ensemble ordonné de points $\{A_i\}$ en une succession de segments aléatoires consécutifs $A_iA_{i+1} = u > 0$. Ces intervalles (durées de services qui se succèdent sans interruption) sont indépendants et obéissent tous à une même loi de fonction de répartition $F(u)$

et de fonction caractéristique $\varphi(z)$. On suppose que u admet un moment du premier ordre au moins. Un point M a une loi uniforme sur l'axe des temps (arrivée d'un client suivant un processus de Poisson). On s'intéresse à la loi de $V = MA_j \geq 0$ où $MA_j = \min_i [MA_i \geq 0]$.

Le point M tombe dans un segment de longueur x avec la probabilité

$$dP(x) = \frac{x\, dF(x)}{\int_0^\infty u\, dF(u)}$$

et la fonction caractéristique de X est $\varphi_X(z) = \varphi'_z/\varphi'_0$.

Le point M est alors uniformément réparti sur ce segment et V est uniformément réparti entre O et X. Il est alors bien connu que

$$(1) \qquad \varphi_V(z) = \frac{1}{z}\int_0^z \varphi_X(t)\, dt = \frac{\varphi(z) - 1}{z\varphi'(0)}.$$

Ce résultat, intéressant la Recherche Opérationnelle appelle quelques remarques.

1° Il ressort immédiatement de (1) que la loi γ_1 d'expression élémentaire $e^{-cu}c\,du$ est la seule pour laquelle la loi de survie (au sens pris ici) est identique à la loi *a priori*;

2° Si $\varphi(z)$ est la fonction caractéristique d'une variable aléatoire presque sûrement non négative et admettant un moment du premier ordre, alors l'expression (1) est une fonction caractéristique, la variable correspondante est presque sûrement non négative et à distribution unimodale;

3° Dans le même esprit on démontre le théorème suivant :

Si $\varphi(z)$ *est la fonction caractéristique d'une variable aléatoire* U *admettant un moment d'ordre k et si de plus l'une au moins des conditions suivantes est réalisée :*

a. k est pair;

b. U *est presque sûrement non négative;*

alors

$$\Phi(z) = \frac{\varphi_{(z)}^{(k-1)} - \varphi_{(0)}^{(k-1)}}{z\varphi_0^{(k)}}$$

est une fonction caractéristique.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Équations statistiques des gaz turbulents : énergie cinétique, énergie cinétique du mouvement macroscopique, énergie cinétique de la turbulence.* Note (*) de M. **Alexandre Favre**, présentée par M. Maurice Roy.

Les vitesses, masse spécifique, pression, énergie interne, forces de volume, viscosité, conductibilité peuvent être macroscopiquement variables et turbulentes. Les dissipations de l'énergie cinétique macroscopique en turbulence, et en chaleur, et de l'énergie cinétique de la turbulence en chaleur, sont explicitées. Les équations sont physiquement interprétables.

Équation de l'énergie cinétique. — Les équations de la masse, du mouvement, de l'énergie totale (24) et de l'énergie interne (36) ayant été précédemment exposées ([1]), en retranchant (36) de (24) et tenant compte de (37), on obtient une équation statistique de l'énergie cinétique $(1/2)\rho c^2$:

$$(38)\qquad \frac{1}{2}\bar{\rho}\frac{DC^2}{Dt}+\frac{D}{Dt}\frac{1}{2}\overline{\rho c'^2}+\frac{1}{2}\overline{\rho c'^2}\frac{\partial V_\beta}{\partial x_\beta}+\frac{\partial}{\partial x_\beta}\frac{1}{2}\overline{\rho c'^2 v'_\beta}+\frac{\partial}{\partial x_\beta}V_\alpha\overline{\rho v'_\alpha v'_\beta}$$
$$=\overline{\rho X_\alpha}V_\alpha+\overline{\rho X_\alpha v'_\alpha}+\frac{\partial}{\partial x_\beta}V_\alpha\bar{p}_{\alpha\beta}+\frac{\partial}{\partial x_\beta}\overline{v'_\alpha p_{\alpha\beta}}-\Phi-\bar{\varphi}'+\bar{p}\frac{\partial V_\beta}{\partial x_\beta}+\overline{p\frac{\partial v'_\beta}{\partial x_\beta}},$$

en posant

$$\bar{\varphi}=\Phi+\bar{\varphi}',$$

tel que

$$(39)\qquad \Phi=\bar{p}_{\alpha\beta}\frac{\partial V_\alpha}{\partial x_\beta}+\bar{p}\frac{\partial V_\beta}{\partial x_\beta},$$

Φ étant le taux de dissipation en chaleur par les forces moyennes de viscosité dans le mouvement M.

Ainsi

$$(40)\qquad \bar{\varphi}'=\overline{p_{\alpha\beta}\frac{\partial v'_\alpha}{\partial x_\beta}}+\overline{p\frac{\partial v'_\beta}{\partial x_\beta}}$$

est le taux moyen de dissipation en chaleur par les forces de viscosité due à l'agitation turbulente.

Le premier membre de (38) est obtenu également en posant $\rho\xi=(1/2)\rho c^2$ dans (5). Il représente donc les vitesses moyennes de variation de l'énergie cinétique $(1/2)\rho c^2$ dues à : celle de l'énergie cinétique $(1/2)\rho C^2+\rho V_\beta v'_\beta$ dans le mouvement M compte tenu des changements de volume M, celle de l'énergie cinétique $(1/2)\rho c'^2$ dans le mouvement M, dans les changements de volume M, la diffusion par la turbulence de l'énergie cinétique $(1/2)\rho c'^2$, et (24) de l'énergie cinétique $(1/2)\rho C^2+\rho V_\beta v'_\beta$.

Le second membre correspond aux taux moyens : de travail des forces de volume dans le mouvement M, dans le mouvement turbulent, des forces de pression et viscosité dans le mouvement M, dans le mouvement turbulent, de dissipation en chaleur due au mouvement M, et au mouvement turbulent, de travail de la pression dans les changements de volume dus au mouvement M, et au mouvement turbulent.

Équation de l'énergie cinétique du mouvement macroscopique. — Multiplions par V_α et ajoutons les équations statistiques du mouvement M (11), d'où une équation d'énergie cinétique correspondant au mouvement macroscopique :

$$\frac{1}{2}\bar{\rho}\frac{DC^2}{Dt}=V_\alpha\overline{\rho X_\alpha}+V_\alpha\frac{\partial}{\partial x_\beta}(\bar{p}_{\alpha\beta}-\overline{\rho v'_\alpha v'_\beta})$$

que nous écrirons (39)

$$(41)\qquad \frac{1}{2}\bar{\rho}\frac{DC^2}{Dt}+\frac{\partial}{\partial x_\beta}V_\alpha\overline{\rho v'_\alpha v'_\beta}=V_\alpha\overline{\rho X_\alpha}+\frac{\partial}{\partial x_\beta}V_\alpha\overline{p_{\alpha\beta}}-\Phi+\bar{p}\frac{\partial V_\beta}{\partial x_\beta}+\overline{\rho v'_\alpha v'_\beta}\frac{\partial V_\alpha}{\partial x_\beta}.$$

Le premier membre de (41) est obtenu en posant dans (5)

$$\rho\xi=\frac{1}{2}\rho C^2+\rho V_\beta v'_\beta,$$

que nous appellerons énergie cinétique du mouvement macroscopique. Il représente donc la vitesse moyenne de variation de cette énergie cinétique dans le mouvement M et les changements de volume M, et sa diffusion par la turbulence.

Le second correspond aux taux de travail dans le mouvement M des forces moyennes de volume, de pression et viscosité non dissipatives, des forces moyennes de viscosité qui dissipent cette énergie en chaleur (37), (39), de la pression moyenne dans les changements de volume M.

Le dernier terme correspond au taux moyen de dissipation de l'énergie cinétique du mouvement M, en $(1/2)\rho c'^2$ « énergie cinétique de la turbulence » ; on le retrouve changé de signe dans (44).

L'équation (41) s'écrit aussi (39), (14) :

$$(42)\qquad \frac{1}{2}\bar{\rho}\frac{DC^2}{Dt}=V_\alpha\overline{\rho X_\alpha}-\frac{\partial}{\partial x_\beta}V_\alpha\overline{\rho v'_\alpha v'_\beta}+\overline{\rho v'_\alpha v'_\beta}\frac{\partial V_\alpha}{\partial x_\beta}-\frac{2}{3}\frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(V_\alpha\overline{\mu\frac{\partial v_\beta}{\partial x_\beta}}\right)+\frac{\partial}{\partial x_\beta}(V_\alpha\overline{\mu n_{\alpha\beta}})-\Phi-\frac{D\bar{p}}{Dt}+\frac{\partial\bar{p}}{\partial t},$$

$$(43)\qquad \Phi=\frac{1}{2}\overline{\mu n_{\alpha\beta}}N_{\alpha\beta}-\frac{2}{3}\overline{\mu\frac{\partial v_\beta}{\partial x_\beta}}\frac{\partial V_\beta}{\partial x_\beta},\qquad N_{\alpha\beta}=\frac{\partial V_\alpha}{\partial x_\beta}+\frac{\partial V_\beta}{\partial x_\alpha}.$$

Lorsque $\rho=\text{Cte}$, $\mu=\text{Cte}$, $X_\alpha=0$, on retrouve l'équation donnée par Townsend ([2]), et son interprétation physique.

Équation d'énergie cinétique de la turbulence. — En retranchant l'équation statistique de l'énergie cinétique du mouvement M (41) de celle de l'énergie cinétique (38), nous obtenons une équation statistique d'énergie cinétique de de la turbulence.

$$(44)\qquad \frac{D}{Dt}\frac{1}{2}\overline{\rho c'^2}+\frac{1}{2}\overline{\rho c'^2}\frac{\partial V_\beta}{\partial x_\beta}+\frac{\partial}{\partial x_\beta}\frac{1}{2}\overline{\rho c'^2 v'_\beta}=\overline{\rho X_\alpha v'_\alpha}+\frac{\partial}{\partial x_\beta}\overline{v'_\alpha p_{\alpha\beta}}-\overline{\varphi'}+\overline{p\frac{\partial v'_\beta}{\partial x_\beta}}-\overline{\rho v'_\alpha v'_\beta}\frac{\partial V_\alpha}{\partial x_\beta}.$$

Le premier membre est obtenu également en posant dans (5) $\rho\xi=(1/2)\rho c'^2$. Il représente donc la vitesse moyenne de variation de l'énergie cinétique de la turbulence : dans le mouvement M, dans les changements de volume M, et par

diffusion turbulente. Le second correspond aux taux moyens de travail dans le mouvement d'agitation v' : des forces de volume, de pression et viscosité non dissipatives, des tensions de viscosité qui dissipent en chaleur l'énergie cinétique de la turbulence (37), (40), de la pression dans les changements de volume dus à la turbulence.

Le dernier terme correspond au taux moyen de production de l'énergie cinétique de la turbulence, par dissipation de l'énergie cinétique du mouvement M (41).

L'équation (44) s'écrit aussi (40) :

$$(45)\qquad \frac{D}{Dt}\frac{1}{2}\overline{\rho c'^2}+\frac{1}{2}\overline{\rho c'^2}\frac{\partial V_\beta}{\partial x_\beta}=\overline{\rho X_\alpha v'_\alpha}-\frac{\partial}{\partial x_\beta}\frac{1}{2}\overline{\rho c'^2 v'_\beta}-\overline{\rho v'_\alpha v'_\beta}\frac{\partial V_\alpha}{\partial x_\beta}$$

$$-\frac{2}{3}\frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left[\overline{v'_\alpha \mu \frac{\partial v_\beta}{\partial x_\beta}}\right]+\frac{\partial}{\partial x_\beta}\left[\overline{v'_\alpha \mu n_{\alpha\beta}}\right]-\overline{\varphi'}+\frac{D\overline{p}}{Dt}-\overline{\frac{dp}{dt}},$$

$$(46)\qquad \overline{\varphi'}=\frac{1}{2}\overline{\mu n_{\alpha\beta} n'_{\alpha\beta}}-\frac{2}{3}\overline{\mu\frac{\partial v_\beta}{\partial x_\beta}\frac{\partial v'_\beta}{\partial x_\beta}};\qquad n'_{\alpha\beta}=\frac{\partial v'_\alpha}{\partial x_\beta}+\frac{\partial v'_\beta}{\partial x_\alpha}.$$

Lorsque $\rho=$ Cte, $\mu=$ Cte, $X_\alpha=0$, on retrouve l'équation donnée par Townsend ([2]), avec son interprétation physique.

(*) Séance du 12 mai 1958.

([1]) A. Favre, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2527 et 2723.

([2]) A. A. Townsend, *The structure of Turbulent Shear Flow*, Cambridge University Press, 1956, Cambridge.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Écoulement hypersonique d'un fluide parfait sur une plaque plane comportant un bord d'attaque d'épaisseur finie.* Note de M. **Jean-Pierre Guiraud**, présentée par M. Maurice Roy.

1. L'écoulement perturbé est limité par une onde de choc détachée; dans le voisinage du bord d'attaque, celle-ci est extrêmement intense, un saut d'entropie en résulte, qui se conserve indéfiniment en aval, et qui a une influence considérable dans une région à l'échelle de laquelle l'épaisseur, a, du bord d'attaque peut paraître infiniment petite. Les axes de coordonnées rectangulaires Ox et Oy sont liés à la plaque à la manière habituelle; des coordonnées curvilignes x_1 et x_2 sont également utilisées, les lignes $x_2=$ Cte sont des lignes de courant dont les lignes $x_1=$ Cte sont les trajectoires orthogonales, et l'on a $x_1=x$, $x_2=y$ en amont de l'onde de choc. Soit $L=a\lambda(M_\infty)$ la distance moyenne au bord d'attaque, d'un point de la plaque situé dans la zone étudiée; soit de même $d=a\tau(M_\infty)$ la distance moyenne à la plaque d'un point de l'onde de choc, toujours dans la même région. Le rapport $\sigma=\tau/\lambda$ donne l'ordre de grandeur de la pente des lignes de courant. Le domaine que nous

étudions est caractérisé par $M_\infty \gg 1$, $\sigma \ll 1$, $M_\infty \sigma = k = O(1)$. L'écoulement peut y être décrit à l'aide de la théorie hypersonique des petites perturbations de M. D. Van Dyke ([1]). Si l'on pose $x_1 = L\bar{x}_1$, $x_2 = d\bar{x}_2$ et que l'on désigne par p la pression, par ρ la masse spécifique, par S l'entropie spécifique, et par $\vec{V} = U(\vec{x}\cos\theta + \vec{y}\sin\theta)$ le vecteur vitesse, on obtient la représentation

$$(1)\quad \begin{cases} p \cong p_\infty k^2 \bar{p}(\bar{x}_1, \bar{x}_2), \quad \rho \cong \rho_\infty \bar{\rho}(\bar{x}_1, \bar{x}_2), \quad p(\rho)^{-\gamma} = p_\infty(\rho_\infty)^{-\gamma} \exp\left[\dfrac{S - S_\infty}{C_v}\right], \\ U \cong U_\infty, \quad \theta \cong \sigma\bar{\theta}(\bar{x}_1, \bar{x}_2), \; x \cong L\bar{x}_1, \quad y \cong d\bar{y}(\bar{x}_1, \bar{x}_2). \end{cases}$$

Les fonctions $\bar{p}$, $\bar{\rho}$, $\bar{\theta}$, $\bar{y}$, vérifient un système d'équations aux dérivées partielles classique ([1]), que nous désignerons par $(\mathcal{E})$. Sur l'onde de choc $\bar{x}_2 = f(\bar{x}_1)$, les conditions de Rankine-Hugoniot, complétées par la condition

$$\bar{y}(\bar{x}_1, f(\bar{x}_1)) = f(\bar{x}_1),$$

forment un système de quatre conditions que nous désignerons par (Σ). Lorsqu'on étudie l'écoulement sur un obstacle comportant un bord d'attaque infiniment mince, il convient d'ajouter à $(\mathcal{E})$ et (Σ) des conditions (O) sur l'obstacle lui-même de manière à obtenir un problème aux limites correctement posé. Ici le système de conditions (O) fait défaut, car l'obstacle, qui se trouve à $\bar{x}_2 = 0$, n'est pas dans le domaine de validité de la représentation (1). Ceci résulte d'une analyse du passage à la limite qui conduit à (1); mais, du point de vue physique, ceci est très clair : le voisinage de $x_2 = 0$ correspond à des lignes de courant qui ont traversé une onde de choc extrêmement intense. Pour obtenir le système de conditions tenant lieu de (O) il est nécessaire de faire une étude spéciale de ce voisinage de $\bar{x}_2 = 0$, lequel nous désignerons sous le nom de couche interne. La température et le gradient d'entropie transversal y sont très grands, la masse spécifique et le gradient de pression transversal y sont très faibles. L'ensemble de l'écoulement doit être ainsi traité par la méthode de S. Kaplun ([2]).

2. L'étude de la couche interne repose, conformément aux idées de S. Kaplun et P. A. Lagerstrom ([3]), sur l'existence de deux fonctions $\delta_1(M_\infty, k)$ et $\delta_2(M_\infty, k)$ vérifiant $\delta_1 \ll \delta_2$ et telles que, si $S(x_2)$ désigne la répartition d'entropie le long de l'onde de choc, on ait

$$(2)\quad \int_{a\delta_1}^{a\delta_2} \exp\left[\frac{S(x_2) - S_\infty}{C_v}\right] dx_2 \ll \int_0^{a\delta_2} \exp\left[\frac{S(x_2) - S_\infty}{C_v}\right] dx_2.$$

Pour étudier la couche interne, on introduit alors une fonction $\delta(M_\infty, k)$ vérifiant, $\delta_1 \ll \delta \ll \delta_2$, et l'on pose $x_1 = L\bar{x}_1 = L\zeta_1$, $x_2 = a\tau\bar{x}_2 = a\delta\zeta_2$. Cela conduit à la représentation

$$(3)\quad p \cong p_\infty k_2 \varpi(\zeta_1), \qquad \theta \cong \sigma\chi(\zeta_1)\,A(\zeta_2), \qquad y \cong a\tau\, h(\zeta_1)\,A(\zeta_2), \qquad x \cong a\lambda\zeta_1,$$

valable pour $0 \leqq \zeta_2 < +\infty$, alors que la représentation (1) était valable pour

$0 \leqq \bar{x}_2 \leqq f(\bar{x}_1)$. La fonction $A(\zeta_2)$ est définie par

$$(4) \qquad A(G_2)\int_0^{a\delta_2} \exp\left[\frac{S(x_2) - S_\infty}{C_v}\right] dx_2 = \int_0^{a\delta\zeta_2} \exp\left[\frac{S(x_2) - S_\infty}{\gamma C_v}\right] dx_2,$$

et l'on a d'après (2), $A(\infty) = 1$. Entre les fonctions $\varpi(\zeta_1)$, $h(\zeta_1)$ et $\chi(\zeta_1)$, on trouve les relations

$$(5) \qquad \chi(\zeta_1) = \frac{d\,h(\zeta_1)}{d\zeta_1}, \qquad [\varpi(\zeta_1)]^{\frac{1}{\gamma}} h(\zeta_1) = 1.$$

La technique de Kaplun et Lagerstrom permet d'effectuer le raccord entre les deux couches; cela conduit aux conditions suivantes, qui, avec ($\mathcal{E}$) et (Σ), forment un problème aux limites bien posé,

$$(\Omega) \qquad [\bar{p}(\bar{x}_1, 0)]^{\frac{1}{\gamma}} \bar{y}(\bar{x}_1, 0) = 1, \qquad \bar{\theta}(\bar{x}_1, 0) = \frac{d}{d\bar{x}_1}\left\{[\bar{p}(\bar{x}_1, 0)]^{-\frac{1}{\gamma}}\right\}.$$

3. Le problème aux limites ($\mathcal{E}$), (Σ), (Ω), est trop difficile pour pouvoir être abordé dans toute sa généralité. Une première méthode d'approche consiste à essayer un développement suivant les puissances de $1/k^2$. Le premier terme d'un tel développement conduit aux solutions semblables de L. Lees et T. Kubota [4], correspondant à une onde de choc de la forme $y = \alpha x^n$. Lorsque l'on écrit formellement (Ω) l'on obtient $n = 2/(\gamma + 2)$. Mais, l'attention de l'auteur a été attirée par L. Lees sur le fait qu'il est impossible de satisfaire simultanément à (Σ) et à (Ω), dans le cadre de ses solutions semblables, lorsque $n < 2/3$, de sorte que la méthode précédente, bien que séduisante, doit être écartée pour des raisons d'ordre purement mathématique. Une seconde méthode consiste à utiliser l'approximation newtonienne de J. D. Cole [5] qui correspond à $\gamma - 1 \ll 1$, $k \gg 1$, $(\gamma - 1)k^2 = O(1)$. Cela conduit à $\bar{y}(\bar{x}_1, 0) \cong \bar{y}(\bar{x}_1, f(\bar{x}_1)) = f(\bar{x}_1)$, $\bar{p}(\bar{x}_1, 0) \cong f'^2 + ff''$, de sorte qu'il vient pour déterminer $f(\bar{x}_1)$, d'après (Ω), avec $\gamma = 1$

$$(6) \qquad f(f'^2 + ff'') = 0.$$

Ainsi, $f(\bar{x}_1)$ est proportionnel à $(\bar{x}_1)^{2/3}$ et, si l'on revient à des variables physiques, l'on obtient pour l'onde de choc et pour la pression sur la plaque plane, les représentations

$$(7) \qquad \frac{y}{a} \cong \left(\frac{9}{2}\right)^{\frac{1}{3}} k\lambda M_\infty^{-1}\left(\frac{x}{a\lambda}\right)^{\frac{2}{3}}, \qquad \frac{p}{p_\infty} \cong \left(\frac{2}{9}\right)^{\frac{1}{3}}\left(k^2\frac{x}{a\lambda}\right)^{-\frac{2}{3}}.$$

Désignons par $\operatorname{tg}\beta$ la pente de l'onde de choc, et posons $\xi = M_\infty \sin\beta$. Soit $R(\xi)$ le rayon de courbure de l'onde de choc. Soit $\tilde{R}(\xi)$ une fonction qui coïncide avec $R(\xi)$ sur la portion de l'onde de choc qui correspond à la couche interne, et qui prolonge $R(\xi)$ en une fonction bornée sur le reste de l'onde de choc. Dans ces conditions, l'analyse qui conduit à (3) fournit l'expression sui-

vante de λ

$$(8)\quad \lambda(M_\infty, k) = (\gamma+1)(\gamma-1)^{-1}M_\infty k^{-3}\int_0^1 \xi\tilde{R}(\xi)(1-\xi^2)^{-\frac{1}{2}}\exp\left[(\gamma-1)\frac{M_\infty\xi}{\gamma}\right]d\xi.$$

Une borne inférieure de λ est obtenue en faisant $\tilde{R}(\xi)=1$; l'on peut en déduire que, pour $M_\infty = 20$ la pression sur une plaque plane est de l'ordre de 9 fois la pression ambiante à une distance du bord d'attaque qui est supérieure à 600 fois l'épaisseur de ce dernier. Des effets de cette importance avaient déjà été signalés par A. G. Hammit et S. M. Bogdonnoff (6).

(1) *N. A. C. A.*, Rep. 1194.
(2) *Z. A. M. P.*, 5, fasc. 2, p. 95-180.
(3) *J. Math. Mech.*, 6, n° 5, p. 585-593.
(4) *J. A. S.*, mars 1957.
(5) *J. A. S.*, juin 1957.
(6) *J. A. S.*, février 1956.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Sur la formation d'ondes sonores, au cours d'essais de traction, dans des éprouvettes métalliques.* Note (*) de MM. **John Barry Lean**, **Jean Plateau**, **Claude Bachet** et **Charles Crussard**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans l'acier doux, des ondes sonores sont émises lors de la formation des bandes de Lüders ou des ondes de déformation plastique correspondant au phénomène Portevin-Le Chatelier. Les ruptures fragiles survenant à froid sans allongement appréciable sont précédées d'ondes sonores identiques.

Nous avons cherché à mettre en évidence la formation éventuelle d'ondes sonores, au cours de la traction d'éprouvettes en acier extra-doux, à 0,05 % de carbone. Ces essais de traction étaient effectués à des températures comprises entre + 200 et — 196° C sur une machine à anneau dynamométrique, modifiée pour que la mise en charge fût bien silencieuse. Les ondes sonores se produisant dans l'éprouvette étaient détectées au moyen d'un cristal de titanate de baryum lié mécaniquement à l'éprouvette et suivi d'un amplificateur, dispositif construit (1) par MM. Bibring et Sebilleau (2), qui l'ont mis à notre disposition pour nos essais. Au cours de chaque essai, en plus de la courbe effort-déformation, on enregistrait, en fonction du temps, les variations de la charge ainsi que celles du signal de sortie de l'amplificateur; la plus grande vitesse de déroulement du papier de l'enregistreur permettait d'apprécier un temps de 0,2 ms environ. Les figures 1*a* à 1*d* montrent des exemples des résultats obtenus.

Limite élastique et bandes de Piobert-Lüders. — Au cours d'un essai de

traction, des ondes sonores prennent naissance dans l'éprouvette *avant* la limite élastique supérieure. Elles débutent alors que la contrainte est inférieure à la limite élastique supérieure d'environ 4 kg/mm² dans un essai à 20° C (*fig.* 1*a*) et de 8 kg/mm² dans un essai à — 196° (*fig.* 1 *b*). Dans le palier, la charge présente généralement de petites variations irrégulières; les zones où la charge baisse sont toujours *annoncées* par un train d'ondes sonores (*fig.* 1 *a*).

Nous avons rapproché ces observations du mode de formation des bandes de Lüders, qui comporte trois phases :

1° Formation d'un « germe » qui croît lentement jusqu'à atteindre une dimension critique [3];

2° Croissance *très rapide*, à partir de ce germe, d'une bande déformée, qui envahit la quasi-totalité de la section de l'éprouvette. Au cours de sa progression cette bande a la forme d'un coin, et c'est l'effet de concentration des contraintes au fond de ce coin qui cause la rapidité de la progression [3]. Si cette bande est mince (*fig.* 2), cette phase ne s'accompagne ni d'un allongement d'ensemble de l'éprouvette, ni d'une baisse de charge répérables sur la courbe de traction;

3° Croissance transversale de la bande précédente, au cours de laquelle l'éprouvette s'allonge sensiblement; cette croissance, d'abord rapide et accompagnée d'une chute de charge, se ralentit ensuite du fait même de cette chute.

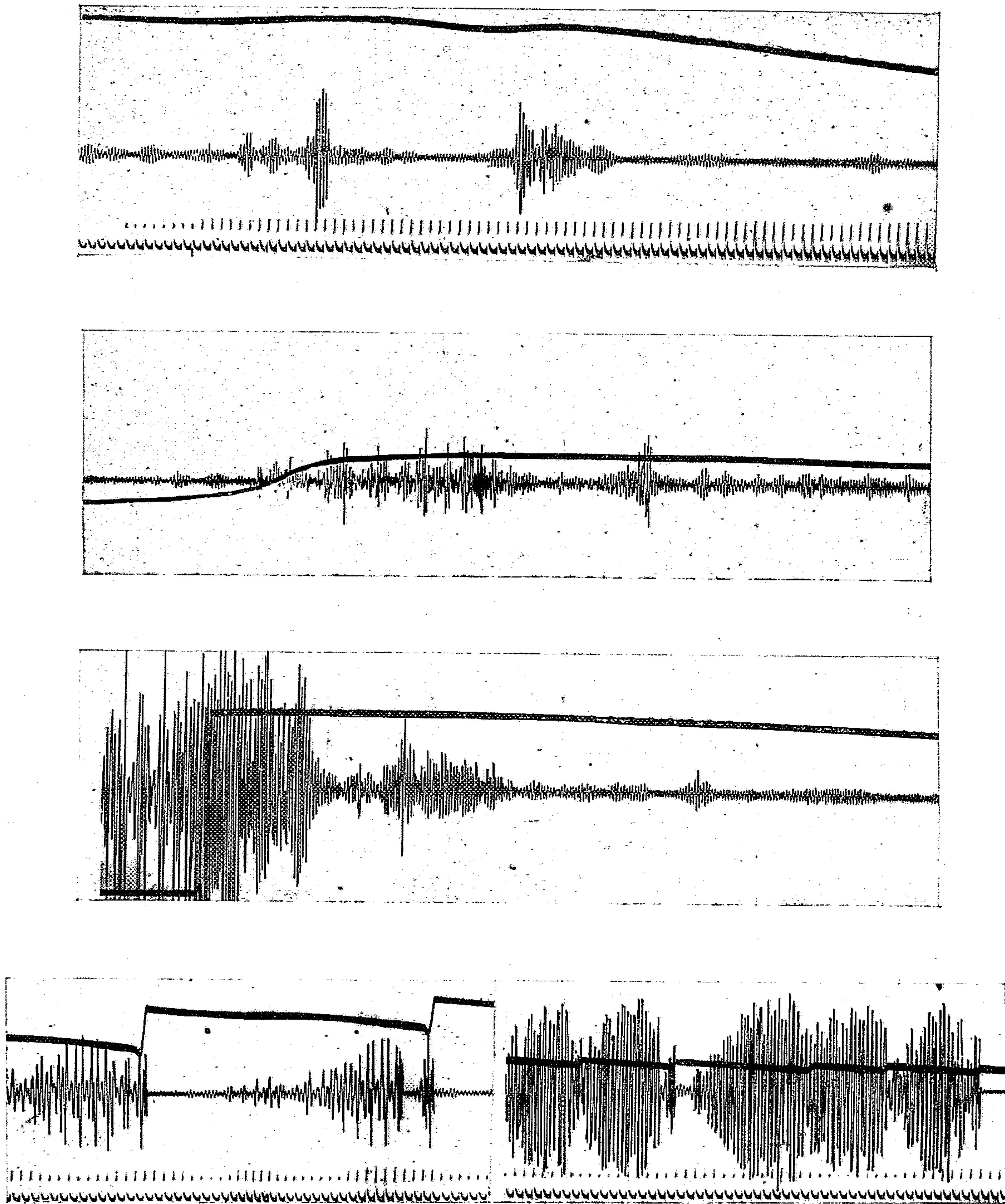
Pendant le palier, il se forme le plus souvent, de temps à autre, de nouvelles bandes en avant de la zone déjà déformée (*fig.* 2).

Les ondes sonores, qui précèdent les chutes de charge, *correspondent donc vraisemblablement à la deuxième phase de la croissance des bandes de Lüders.* Ce résultat est valable, que l'essai de traction ait lieu à 20° C ou à — 196° C.

Au cours de la consolidation qui suit le palier, aucun bruit ne se produit. De même, nous n'avons observé d'ondes sonores ni au début, ni au cours de la déformation plastique d'une éprouvette de duralumin, la courbe de traction ne présentant pas de décrochement.

Rupture fragile. — A — 196° C, pour certaines vitesses d'allongement, une rupture fragile peut survenir au cours de la baisse qui suit la limite élastique supérieure, ou bien au cours de la montée quasi-élastique qui précède : dans les deux cas, on observe, quelques dixièmes de seconde avant la rupture, des ondes sonores analogues à celles qui se produisent avant la limite élastique supérieure (*fig.* 1 *c*). Nous en déduisons que, dans les conditions de nos essais, *même lorsque la rupture se produit avant que l'éprouvette ne subisse un allongement plastique visible sur la courbe de traction, elle est précédée par la formation de bandes de Lüders.*

Enfin, lorsque la rupture fragile survient après une déformation plus



a. Essai de traction à 20°C. Passage de la limite élastique supérieure et palier.
b. Essai de traction à —196°C. Passage de la limite élastique supérieure.
c. Essai de traction à —196°C. Rupture fragile à la limite élastique supérieure. L'amplification des ondes sonores est deux fois plus grande que sur les figures *a* et *b*.
d. Essai de traction à 175°C, dans la zone où se manifeste le phénomène Portevin-Le Châtelier.
à droite : zone prise dans le palier.
à gauche : zone prise vers la fin de la courbe de consolidation.
L'amplification des ondes sonores est dix fois plus faible que sur les figures *a* et *b*.

Fig. 1. — Enregistrement des courbes charge-temps et signal de sortie de l'amplificateur-temps. Le temps croît *de la droite vers la gauche.* L'échelle des temps, indiquée par des signaux distants de 1/50e de seconde sur certaines courbes, est la même sur toutes les courbes.

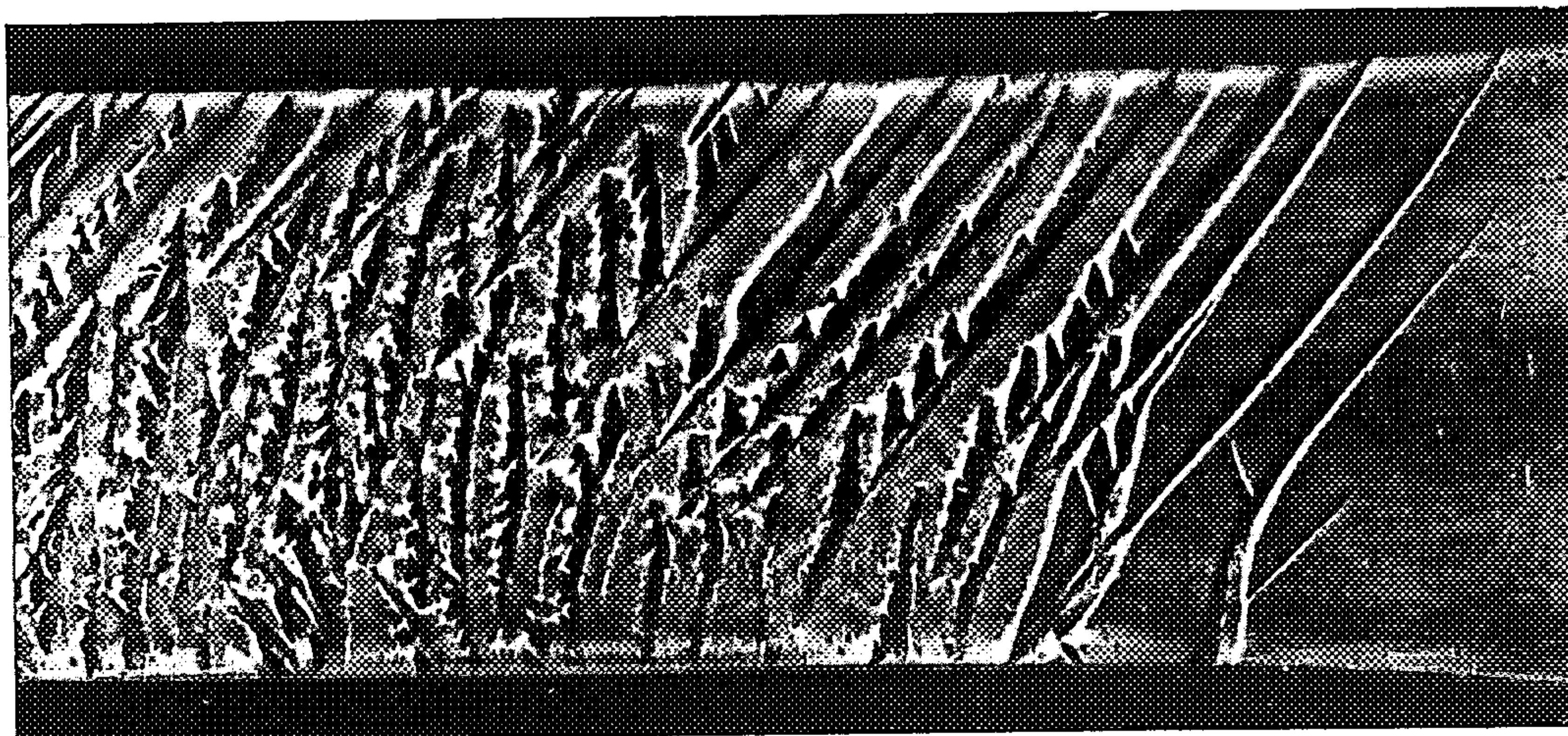


Fig. 2. — Photographie de la surface d'une éprouvette d'acier doux
ayant subi un allongement moyen de 1,5 % environ. Bandes de Piobert-Lüders. (× 1.)



Fig. 3. — Microfractographie de la surface de rupture d'une éprouvette d'acier doux
rompue par traction à 175°C. (× 5 000.)

importante, la chute de la charge est précédée d'un train d'ondes sonores très bref se produisant au plus 2/100 de seconde avant la rupture. Dans ce cas, nous pensons que ces ondes sont liées à la formation de fissures internes subcritiques dans l'éprouvette.

Ruptures ductiles. — Lorsque la rupture est ductile, avec amorçage interne, la chute de charge qui accompagne la rupture est précédée de bruits qui se produisent au plus quelques centièmes de seconde auparavant. Ces bruits peuvent correspondre à la formation, dans l'axe de l'éprouvette, d'une fissure qui se propage d'abord lentement. Le temps indiqué est un maximum : il est d'autant plus petit que la section restante de l'éprouvette, au moment de la rupture, est plus faible. Ces résultats sont également valables pour la rupture ductile du duralumin.

Si la rupture se produit entièrement en biseau, par cisaillement, la baisse de charge se produit brutalement, et n'est précédée d'aucun bruit. Nous avons vérifié par microfractographie que, dans ce cas, le faciès de la cassure est constitué de cupules très allongées (*fig.* 3), ce qui traduit une vitesse de propagation de la rupture très élevée (rupture adiabatique de Zener) et explique que le dispositif utilisé ne permette de déceler aucun bruit avant la baisse de charge. Nous avons observé ce type de rupture dans le domaine de température où se manifeste le phénomène Portevin-Le Chatelier, non seulement dans des éprouvettes d'acier doux, mais aussi dans des éprouvettes d'acier contenant 4,6 % de silicium et 0,04 % de carbone.

Phénomène Portevin-Le Chatelier. — Dans ces deux aciers nous avons également étudié les bruits — d'ailleurs audibles sans amplificateur — qui se produisent lorsque se manifeste, sur les courbes de traction, le phénomène Portevin-Le Chatelier. A chaque baisse brutale de la charge correspond un train d'ondes sonores).

Pour l'acier doux (*fig.* 1*d*), à 175°C et pour une vitesse d'allongement de 6.10^{-3} par seconde, aux allongements faibles, on observe des hachures de faible amplitude, mais de fortes ondes sonores, qui débutent quelques centièmes de seconde avant la baisse de charge correspondante; pour les allongements élevés, au contraire, l'amplitude des hachures est grande, celle des ondes sonores est faible et la baisse de charge coïncide, à la précision de nos mesures, avec le début de l'onde sonore. De même, sur l'acier au silicium, à 200° C, on constate que les ondes sonores de grande amplitude correspondent à des hachures peu marquées sur la courbe de traction et l'on observe même des ondes sonores sans qu'aucune baisse de charge ne soit visible.

Nous pensons que *les ondes sonores accompagnent l'onde de déformation plastique qui entraîne la baisse de charge correspondant à chaque hachure.* Cette onde plastique se propagerait comme une bande de Lüders, et c'est aussi la deuxième phase de la propagation qui produirait le bruit : l'inten-

sité de l'onde sonore serait liée à la vitesse de propagation de l'onde plastique dans cette phase.

Nous avons donc une série d'observations expérimentales qui indiquent que des ondes sont émises lorsque s'étend une zone déformée localement ou une fissure. La vitesse de progression élevée de la pointe de cette zone est telle qu'on peut la comparer à une onde de choc, qui émet à son tour des ondes sonores. Ces phénomènes sont à rapprocher de la croissance des aiguilles de martensite, qui a été analysée par l'un de nous (4) à l'aide d'une théorie qui s'applique fort bien ici.

(*) Séance du 28 avril 1958.

(1) A l'Office National de la Recherche Aéronautique.

(2) H. BIBRING et F. SEBILLEAU, Communication à la Société française de Métallurgie, octobre 1957.

(3) A. H. COTTRELL, *Congrès Solvay*, 1951, p. 487.

(4) C. CRUSSARD, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2313.

AÉROTHERMIQUE. — *Sur le transfert de chaleur par convection dans les tubes à hautes températures*. Note (*) de MM. **JACQUES LACHNITT** et **MARCEL OLIVIER**, présentée par M. Gustave Ribaud.

1. Le refroidissement des piles atomiques pose des problèmes de transfert de chaleur intense entre un conduit à température élevée et un fluide circulant à l'intérieur.

Le calcul du nombre de Margoulis par les formules usuelles de Colburn nous a donné des valeurs supérieures à nos résultats expérimentaux d'environ 30 %.

Il nous a paru nécessaire de rechercher une expression du nombre de Margoulis donnant une meilleure prévision du transfert de chaleur.

Nous avons décomposé le problème en deux parties : d'une part recherche d'une loi de frottement, d'autre part choix d'une forme d'analogie entre le frottement et le transfert de chaleur.

2. La loi de frottement adoptée est celle de Prandtl-Karman :

$$\frac{1}{\sqrt{C_f}} = -0,4 + 4 \lg \mathrm{Re} \sqrt{C_f}.$$

Cette loi est valable en écoulement incompressible et sans transfert de chaleur.

Dans le domaine couvert par nos essais, c'est-à-dire pour des nombres de Reynolds compris entre 35 000 et 300 000 et des températures de paroi allant de 900 à 1 100° C, cette formule peut être linéarisée et s'écrit alors :

$$(C_f) = 0,056\ \mathrm{Re}^{-0,22}.$$

D'après certains auteurs américains [1], la loi de Prandtl peut être étendue aux essais avec transfert de chaleur portant sur un gaz, à la condition de rapporter le coefficient de frottement et le nombre de Reynolds à des quantités calculées à la température du film laminaire

$$T_f = \frac{T_m + T_p}{2}.$$

Si l'on affecte respectivement de l'indice p et de l'indice m les conditions existant dans l'écoulement turbulent et dans le film laminaire, on obtient alors

(1) $$(C_f)_m = 0{,}056\,(\mathrm{Re})_m^{-0{,}22}\left(\frac{\rho_f}{\rho_m}\right)^{0{,}78}\left(\frac{\mu_m}{\mu_f}\right)^{-0{,}22}.$$

3. Pour passer à l'étude thermique nous utilisons la relation d'analogie de Reynolds entre le nombre de Margoulis et le coefficient de frottement

$$(M_s)_m = \frac{(C_f)_m}{2 - 2(1 - P_r)\dfrac{V_i}{V_\infty}}$$

valable en écoulement incompressible et sans transfert de chaleur.

Dans cette expression, V_i désigne la vitesse à la frontière entre la sous-couche limite laminaire et la couche turbulente, et V_∞ la vitesse à la frontière de la couche limite.

Des données expérimentales obtenues en écoulement incompressible montrent que $V_i/V_\infty = 11{,}5\sqrt{C_f/2}$. Mais ρ, constant en écoulement incompressible, varie en compressible. Étant donné que la sous-couche limite laminaire est limitée à une étroite région où les vitesses sont faibles, il semble raisonnable d'étendre cette valeur de V_i/V_∞ à l'écoulement compressible pourvu que C_f soit calculé en prenant P à la température de la paroi. Ceci permet d'écrire

$$(M_s)_m = \frac{(C_f)_m}{2 - 5\sqrt{(C_f)_m \dfrac{T_p}{T_m}}},$$

où T_p désigne la température de la paroi interne du tube.

Cette formule s'écrit en introduisant pour $(C_f)_m$ l'expression (1) donnée ci-dessus

(2) $$(M_s)_m = \frac{0{,}056\,\mathrm{Re}_m^{-0{,}22}\left(\dfrac{T_m}{T_f}\right)^{0{,}78}\left(\dfrac{\mu_m}{\mu_f}\right)^{-0{,}22}}{2 - 5\sqrt{0{,}056\,\mathrm{Re}_m^{-0{,}22}\left(\dfrac{T_m}{T_f}\right)^{0{,}78}\left(\dfrac{\mu_m}{\mu_f}\right)^{-0{,}22}\dfrac{T_p}{T_m}}}.$$

La valeur de la viscosité dynamique est obtenue par la formule de Sutherland qui s'écrit pour l'air

$$\frac{\mu}{\mu_0} = \frac{T_0 + 120}{T + 120}\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{3}{2}}.$$

4. Nous avons vérifié cette méthode de calcul sur des essais effectués dans les conditions suivantes :

Le tube échangeur était un tube d'inconel de 1 m de longueur, de 0,01 m de diamètre, soumis par effet Joule à un flux de chaleur constant sur toute sa longueur.

L'air utilisé comme fluide de refroidissement présentait les caractéristiques suivantes à l'entrée du tube.

$$p = 550 \text{ pz},$$
$$80 < V < 100 \text{ m/s}.$$
$$T = 225^\circ C,$$

La température maximum de la paroi variait entre 900 et 1100°C.

Pour le calcul des pertes, le tube était entouré d'un calorifuge aussi étanche que possible dont on évaluait la convection libre par la mesure des températures de sa surface extérieure.

On n'a effectué aucune correction de compressibilité due à la vitesse, le nombre de Mach ne dépassant pas 0,3.

5. La méthode de calcul exposée ici fait apparaître que non seulement le nombre de Margoulis M_s et le coefficient de frottement C_f mais aussi leur rapport dépendent des températures T_m et T_p du fluide et de la gaine.

Les approximations sur lesquelles se fondent ces formules en limitent l'emploi à la zone expérimentée et il serait imprudent d'en faire usage dans des conditions où les transferts thermiques seraient d'activité plus modeste.

(*) Séance du 12 mai 1958.

(1) HUMBLE, LOWDERMILK et DESMON, *N. A. C. A*, TR 1020.

MÉCANIQUE STATISTIQUE. — *Étude de la généralisation quantique de l'équation de Boltzmann.* Note de M. **JACQUES YVON**, transmise par M. Francis Perrin.

L'équation de Boltzmann de la théorie cinétique des gaz est généralisée dans un cadre quantique. La déduction repose sur l'hypothèse traditionnelle du chaos moléculaire. Le formalisme utilise les opérateurs de la théorie des rencontres des deux particules.

Une généralisation quantique de l'équation de Bolzmann, théorie cinétique des gaz peu denses, a été donnée par Uehling et Uhlenbeck (1). Mori et Ono (2) en ont donné une déduction qui repose sur l'hypothèse des phases arbitraires dans l'état initial.

L'hypothèse du chaos moléculaire, au sens de Boltzmann, conduit à une équation un peu différente. La méthode employée dérive de celle qui a servi à décrire la diffusion d'un petit projectile dans un thermostat (3). Ici le problème s'avère d'ailleurs encore plus direct.

Les opérateurs densités μ_1 à une particule et μ_{12} à deux particules évoluent suivant les équations suivantes [4]

$$(1)\quad \begin{cases} i\dfrac{\partial}{\partial t}\mu_1 = H_1\mu_1 - \mu_1 H_1 + T_2(W_{12}\mu_{12} - \mu_{12}W_{12}), \\ i\dfrac{\partial}{\partial t}\mu_{12} = H_{12}\mu_{12} - \mu_{12}H_{12} + T_3[(W_{13}+W_{23})\mu_{123} - \mu_{123}(W_{13}+W_{23})]. \end{cases}$$

On suppose maintenant que les interactions sont à courte portée. Le principe de localisation [5] entraîne que les traces ne font intervenir que de faibles régions de l'espace : il en résulte, par ce que la densité est modérée, que les traces T_2 ou T_3, sont relativement peu importantes.

Négligeons-les donc en première approximation. Posons

$$U_1 = e^{-iH_1 t}, \qquad U_{12} = e^{-iH_{12}t}.$$

Il vient

$$\mu_1(t) \approx U_1\mu_1(0)U_1^{-1},$$
$$\mu_{12}(t) \approx U_{12}\mu_{12}(0)U_{12}^{-1}.$$

Nous formulons maintenant l'hypothèse qu'il n'y a aucune corrélation entre les particules à l'instant $t=0$ ou du moins qu'il n'y a pas d'autre corrélation que celle imposée par la nature des particules, bosons $\varepsilon=+1$ ou fermions $\varepsilon=-1$. Cette hypothèse s'écrit [6]

$$(2)\quad \mu_{12}(0) = (1+\varepsilon P_{12})\,\mu_1(0)\,\mu_2(0).$$

Il nous est alors possible d'exprimer $\mu_{12}(t)$ en fonction de $\mu_1(t)$ et de $\mu_2(t)$:

$$\mu_{12}(t) \approx U_{12}U_1^{-1}U_2^{-1}(1+\varepsilon P_{12})\,\mu_1(t)\,\mu_2(t)U_1U_2U_{12}^{-1}.$$

Pour continuer, il est essentiel de supposer que l'opérateur

$$U_{12}U_1^{-1}U_2^{-1}$$

tende vers une limite quand le tend t est suffisamment grand. Désignons cette limite par Ω_{12}. Notre résultat s'écrit

$$(3)\quad \mu_{12} = \Omega_{12}(1+\varepsilon P_{12})\,\mu_1\mu_2\Omega_{12}^{-1}.$$

Dans le cas d'un gaz peu dense, ce résultat est assez précis pour être incorporé dans le terme de rencontre de l'équation (1). On obtient ainsi l'équation cherchée :

$$(4)\quad i\frac{\partial}{\partial t}\mu_1 = H_1\mu_1 - \mu_1H_1 + T_2(1+\varepsilon P_{12})[W_{12}\Omega_{12}\mu_1\mu_2\Omega_{12}^{-1} - \Omega_{12}\mu_1\mu_2\Omega_{12}^{-1}W_{12}].$$

La déduction repose sur une hypothèse de chaos moléculaire : cette hypothèse est exprimée par l'équation (2). Ici cette hypothèse n'est demandée que pour l'instant initial, contrairement à ce qui a lieu dans le cas du traitement classique habituel de l'équation de Boltzmann. La formule (3) qui n'entraîne

de corrélations qu'entre particules voisines, maintient pratiquement à tout instant le chaos moléculaire.

La présente déduction n'est qu'une esquisse. Seules des approximations plus poussées permettraient d'aller au fond du problème. Mais il est permis de penser que la validité de l'équation (4), pour le domaine de densité auquel s'applique l'équation de Boltzmann classique, n'en serait pas modifiée.

Le terme de choc de l'équation de Uehling et Uhlenbeck est trilinéaire vis-à-vis de la fonction de répartition en phase, tandis que le terme de choc de l'équation (4) est bilinéaire vis-à-vis de l'opérateur densité. Il y a donc une différence foncière entre ces deux équations, indépendamment des questions de formalisme. De plus, l'équation (4) est plus rigoureusement quantique. Cette différence, qui ne joue peut-être pas beaucoup dans les domaines où l'équation de Uehling et Uhlenbeck a été appliquée, méritera un examen détaillé.

(1) E. A. Uehling et G. E. Uhlenbeck, *Phys. Rev.*, 43, 1933, p. 552.
(2) H. Mori et S. Ono, *Progress of Theoretical Physics*, 8, 1952, p. 327.
(3) J. Yvon, *Nuclear Physics*, 5, 1958, p. 150 (§ 8).
(4) Pour les notations, *cf.* J. Yvon, *Nuclear Physics*, 4, 1957, p. 1.
(5) Référence (3), § 2.
(6) Référence (3), p. 8.

RADIO-ASTRONOMIE. — *Sur les dimensions des sources des sursauts de rayonnement solaire sur ondes centimétriques.* Note (*) de M. **Mukul Ranjan Kundu**, présentée par M. André Danjon.

Des mesures de dimension des sources des sursauts faites avec un interféromètre ont permis de préciser la classification des sursauts, de suivre leur évolution en dimension et d'estimer leur température équivalente.

En nous basant sur des observations faites en 1956-1957 avec un interféromètre décrit précédemment (1), nous avons fait une étude systématique des dimensions des sources des sursauts du rayonnement solaire sur la longueur d'onde 3 cm. Il n'existe jusqu'à présent aucune mesure de dimensions des sursauts sur aucune longueur d'onde, sauf des mesures très récentes de Wild (2) sur ondes métriques.

Classification. — On sait (3), (4) que les sursauts sur ondes très courtes présentent essentiellement au moins trois aspects distincts :

Type a, le sursaut simple le plus typique d'une durée de l'ordre de quelques minutes;

Type b, le « post-burst » qui se présente comme une augmentation d'intensité, qui suit immédiatement le sursaut de type *a* et dure plus longtemps que lui ;

Type c, le « gradual rise and fall » qui se présente comme une augmentation relativement faible et graduelle de l'intensité, suivie d'une diminution également assez lente. La durée totale de ce phénomène est supérieure à celle des sursauts de type *a*.

Nos mesures ont permis de distinguer trois autres types de sursauts :

— De grands sursauts assez rares qui se produisent en même temps que les sursauts de type IV sur ondes métriques (5) (par exemple les 16 et 20 novembre 1956, les 1er et 3 juin 1957, 3 mars 1958), et sont sans doute de même nature (6) ;

— Des sursauts doubles, bien caractérisés, dont les deux composantes se suivent à 1 mn d'intervalle environ, et possèdent des caractéristiques (durée, intensité, dimension) très voisines ;

— Nous avons de plus confirmé l'existence réelle de sursauts de très faible intensité déjà signalés sur 10 cm par A. E. Covington dont les mesures ne permettaient pas d'affirmer l'origine solaire.

Dimensions. — Pendant toute la durée d'un sursaut, l'interfrange de l'interféromètre ne varie pratiquement pas et la mesure de la visibilité des franges observées permet de calculer une dimension effective de la source du sursaut (7) et d'étudier éventuellement les variations de cette dimension au cours du phénomène à condition de lui supposer une structure régulière.

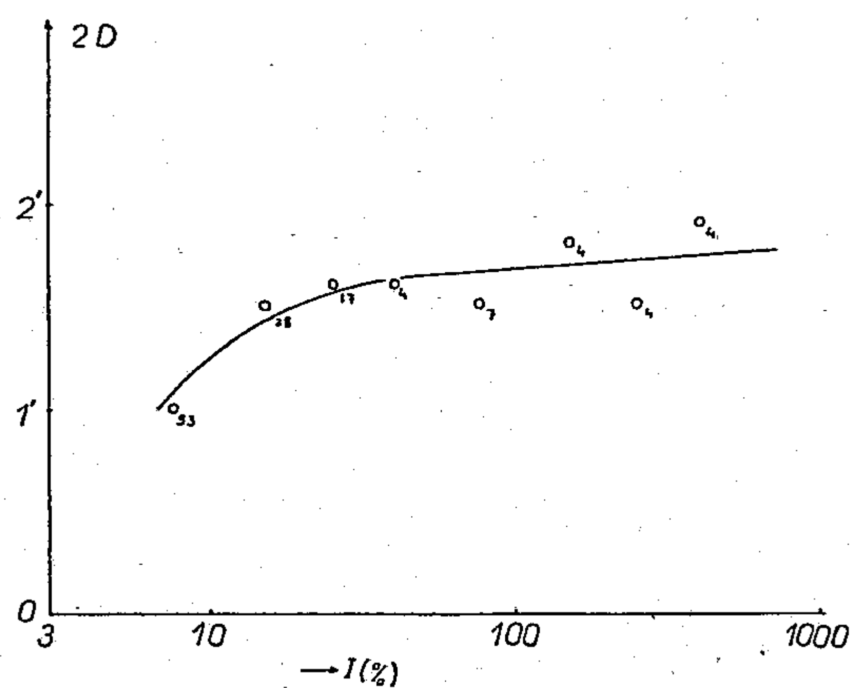


Fig. 1.

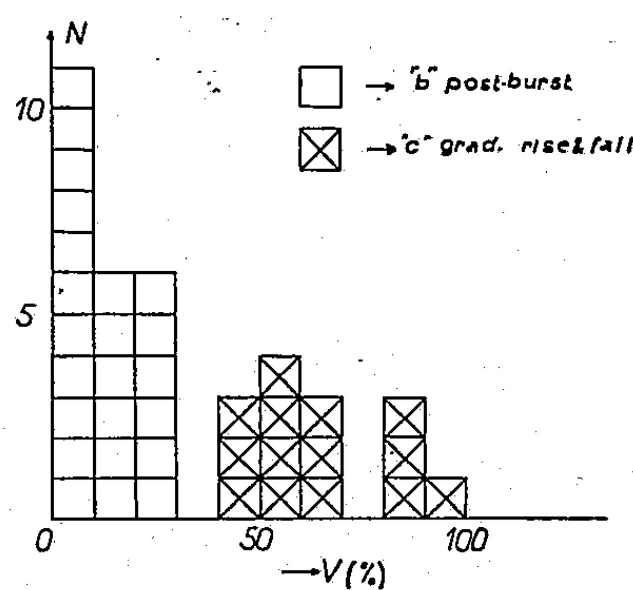


Fig. 2.

Fig. 1. — Diamètre moyen (2D) des sursauts en fonction de leur intensité maximum (I). 2D est exprimé en minutes d'arc et I en pourcentage du rayonnement global du soleil. Les nombres des sursauts qui entrent dans les moyennes calculées pour chaque point sont indiqués à côté de ceux-ci.

Fig. 2. — Répartition du nombre (N) des sursauts de types *b* et *c* en fonction de leur visibilité (v).

Nous avons d'abord mesuré les dimensions de tous les sursauts observés au moment de leur maximum d'intensité ; les résultats de ces mesures sont résumés figure 1 où sont portés en ordonnées les diamètres moyens des sursauts en fonction de leur intensité. On voit que le diamètre de la

source augmente légèrement avec son intensité. Les diamètres supérieurs à 2'5 sont rares.

Comme ces mesures de diamètres correspondent à l'instant du maximum d'intensité, on peut dire que, sauf pour les sursauts de type *c* (gradual rise and fall), elles concernent essentiellement le diamètre d'une émission du type *a*. On peut donc conclure qu'en moyenne les sources des émissions de type *a* ont un diamètre de l'ordre de 1'0 lorsqu'elles sont de faible intensité (inférieure à 10 % du soleil calme) et de l'ordre de 1'6 lorsqu'elles sont plus intenses.

Nous avons étudié séparément les diamètres des émissions de type *b* et *c*. Sur la figure 2 sont portés les nombres des sursauts de chacun des types correspondant à une visibilité donnée (sauf pour quelques sursauts de type *b*, ces visibilités correspondent à un interfrange de 2'0 environ). On voit qu'ils se séparent nettement en deux familles :

Les types *b* (post-burst) correspondent à une faible visibilité; et par conséquent à un grand diamètre;

Les types *c* (gradual rise and fall), au contraire, présentent une très grande visibilité, 70 % en moyenne, qui correspond à de faibles diamètres de l'ordre de 0'8.

On peut remarquer que ces sursauts correspondent souvent à des visibilités, soit très faibles (< 20 %), soit très grandes (> 90 %) qui ne permettent que d'estimer des limites supérieures ou inférieures de leur diamètre.

Jusqu'à présent, on pouvait penser que les sursauts de types *b* et *c* d'aspect comparable étaient de même nature. Nos mesures de diamètre apparent résumées dans le tableau I montrent que les deux types d'émission se distinguent nettement par leur diamètre. Notons que tous ces diamètres sont très inférieurs à ceux que Wild a mesurés sur ondes métriques ([2]).

TABLEAU I.

Type des sursauts...	Précurseurs et « gradual rise and fall » (*c*).	Sursaut (*a*) de faible intensité.	Sursaut (*a*) moyen.	Post-burst (*b*) et type IV.
Diamètre moyen...........	0'8	1'0	1'6	$>$ 2'5

Évolution de dimension. — Pendant la durée du sursaut la visibilité de la source varie de façon complexe.

Lorsque le sursaut est de type *a* bien caractéristique, le diamètre apparent est minimum au voisinage du maximum d'intensité.

Lorsque le sursaut présente un début progressif, la source présente au contraire un diamètre plus faible avant et après le maximum d'intensité, ce qui suggère qu'on a affaire dans ce cas à la superposition d'un sursaut de type *a* et d'un sursaut de type *c*.

Température équivalente. — La température équivalente des sursauts de type *a* observés sur ondes centimétriques peut atteindre plusieurs dizaines

de millions de degrés; il est donc très probable qu'ils ne soient pas d'origine thermique, conclusion qui est en accord avec les observations des sursauts effectuées dans le domaine des ondes métriques. Il en est de même pour les grands sursauts associés aux types IV.

La température des types « gradual rise and fall » ne paraît pas excéder le million de degrés, il n'est donc pas exclu que ces émissions soient d'origine thermique. Il en est de même pour les « post-bursts » et les petits sursauts de très faible intensité.

(*) Séance du 5 mai 1958.
(1) I. ALON, M. R. KUNDU et J.-L. STEINBERG, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1726.
(2) J. P. WILD et K. V. SHERIDAN, *Proc. I. R. E.*, 46, 1958, p. 160.
(3) A. E. COVINGTON, H. W. DODSON et E. R. HEDEMAN, *Ap. J.*, 119, 1954, p. 541.
(4) M. R. KUNDU, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1957.
(5) A. BOISCHOT, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1326.
(6) A. BOISCHOT et J.-F. DENISSE, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2194.
(7) J. ARSAC, à paraître dans *Optica Acta*.

(*Observatoire de Meudon et Station Radio-Astronomique de Nançay.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la théorie quantique des corps solides en rotation.* Note de M. **GEORGES LOCHAK**, présentée par M. Louis de Broglie.

On montre que les éléments de matrice des représentations irréductibles du groupe des rotations forment un système complet. On en tire des conséquences pour le postulat d'uniformité des fonctions d'onde en Mécanique ondulatoire et pour les sprectres infrarouges des molécules polyatomiques.

1. Les fonctions d'onde de la toupie symétrique sont à la fois les éléments de matrice des représentations irréductibles *d'ordre entier* du groupe des rotations (1) et les harmoniques de surface de *degré pair* dans l'espace euclidien à quatre dimensions (2).

Ce dernier résultat découle de la correspondance entre les rotations d'un solide (classique ou quantique) dans R^3 et les rotations d'un point (resp. classique ou quantique) sur la sphère unité de R^4 (représentation de Cayley-Klein). Ce point de vue rend compte du caractère doublement connexe du groupe des rotations. Dire d'une fonction qu'elle est continue sur le groupe des rotations, c'est dire qu'elle est continue sur la sphère unité de R^4.

2. Définissons deux changements de variables dans R^4 :

$$x_1 = r\xi_1 = r\sin\frac{\theta}{2}\sin\frac{\varphi-\psi}{2} = r\sin\gamma\sin\beta\cos\alpha,$$

$$x_2 = r\xi_2 = r\sin\frac{\theta}{2}\cos\frac{\varphi-\psi}{2} = r\sin\gamma\sin\beta\sin\alpha,$$

$$x_3 = r\xi_3 = r\cos\frac{\theta}{2}\sin\frac{\varphi+\psi}{2} = r\sin\gamma\cos\frac{\beta}{2},$$

$$x_4 = r\xi_4 = r\cos\frac{\theta}{2}\cos\frac{\varphi+\psi}{2} = r\cos\gamma.$$

Les ξ_k sont les paramètres de Cayley-Klein. Ils parcourent la sphère-unité de R^4. (θ, φ, ψ) sont les angles d'Euler de R^3 et (α, β, γ) les coordonnées sphériques de R^4. Les harmoniques sphériques de R^4 seront

$$U_j^{m,m'} = r^{2j} Z_j^{m,m'} = r^{2j} e^{i(m\varphi+m'\psi)} d_j^{m,m'}(\theta)$$

avec

$$j = 0, \ \frac{1}{2}, \ 1, \ \ldots; \qquad m \ \text{et} \ m' = -j, \ldots, +j;$$

$$d_j^{m,m'}(\theta) = [(j+m)!\,(j-m)!]^{\frac{1}{2}} [(j+m')!\,(j-m')!]^{-\frac{1}{2}} \times \left(\sin\frac{\theta}{2}\right)^{m-m'} \left(\cos\frac{\theta}{2}\right)^{m+m'} P_{j-m}^{m-m',m+m'}(\cos\theta),$$

où $P_n^{p,q}$ est un polynome de Jacobi ([3]).

Les $Z_j^{m,m'}$ sont aussi les éléments de matrice des représentations irréductibles du groupe des rotations. Aux notations près, notre expression et celle de M. Edmonds ([4]). Sur la sphère-unité, les $Z_j^{m,m'}$ sont orthogonales et ont la norme

$$(1) \qquad \frac{1}{2\pi^2} \iiint_S Z_j^{m,m'} (Z_j^{m,m'})^* \, d\sigma = \frac{1}{2j+1}.$$

Supposons que $f(\theta, \varphi, \psi)$, continue sur la sphère-unité de R^4, admette le développement

$$(2) \qquad f(\theta, \varphi, \psi) = \Sigma_{j=0}^{\infty} \Sigma_{m=-j}^{+j} \Sigma_{m'=-j}^{+j} a_j^{m,m'} Z_j^{m,m'}(\theta, \varphi, \psi) = \Sigma_{j=0}^{\infty} Z_j(\theta, \varphi, \psi)$$

avec

$$a_j^{m,m'} = \frac{2j+1}{2\pi^2} \iiint_S f (Z_j^{m,m'})^* \, d\sigma.$$

On peut montrer par la théorie des caractères ou par la théorie des fonctions harmoniques de R^4, les relations

$$(3) \qquad p_{2j}(\cos\gamma) = \Sigma_{m=-j}^{j} \Sigma_{m'=-j}^{j} Z_j^{m,m'}(\theta, \varphi, \psi) [Z_j^{m,m'}(\theta', \varphi', \psi')]^*,$$

$$(4) \qquad Z_j(\theta, \varphi, \psi) = \frac{2j+1}{2\pi^2} \iiint_S Z_j(\theta', \varphi', \psi') \, p_{2j}(\cos\gamma) \, d\sigma$$

où

$$\cos\gamma = \Sigma_k \xi_K(\theta, \varphi, \psi) \xi_K(\theta', \varphi', \psi') \qquad \text{et} \qquad p_{2j} = \frac{\sin(2j+1)\gamma}{\sin\gamma}.$$

Les $p_{2j}(\cos\gamma)$, caractères des représentations, sont les polynomes de Tchebychev de seconde espèce ([3]).

Les formules (3) et (4) correspondent dans R^4 au théorème d' « addition » des harmoniques sphériques et aux formules de Laplace de R^3.

3. Nous inspirant d'une méthode due à Darboux ([5]), remarquons à l'aide de (4), que la somme des $2j+1$ premiers termes de (2) est égale à

$$(5) \qquad \Sigma_j(\theta, \varphi, \psi) = \frac{1}{2\pi^2} \iiint_S f(\theta', \varphi', \psi') \, \Sigma_{k=0}^{j} (2k+1) p_{2k}(\cos\gamma) \, d\sigma.$$

Soient (α, β, γ) les coordonnées sphériques *axées sur le point* (θ, φ, ψ). Alors $f(\theta', \varphi', \psi') = F(\alpha, \beta, \gamma)$ et posons

$$\Phi(\gamma) = \frac{1}{4\pi}\int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^{\pi} F(\alpha, \beta, \gamma) \sin\beta \, d\beta, \tag{6}$$

d'où

$$\Sigma_j = \frac{\pi}{2}\int_0^{\pi} \Phi(\gamma) \Sigma_{k=0}^{j} (2k+1) p_{2k}(\cos\gamma) \sin^2\gamma \, d\gamma. \tag{7}$$

Mais on montre que $2[p_0 + 2p_1 + \ldots + (2j+1)p_{2j}] = p'_{2j} + p'_{2j+1}$, d'où

$$\Sigma_j = \frac{-(2j+1)}{\pi}\int_0^{\pi} \Phi(\gamma)[\cos(2j+1)\gamma + \cos 2(j+1)\gamma] d\gamma + \frac{2}{\pi}\int_0^{\pi} \frac{\sin(2j+1)}{\sin\gamma} \Phi(\gamma) \cos^2\frac{\gamma}{2} d\gamma, \tag{8}$$

si $f(\theta, \varphi, \psi)$, et donc $\Phi(\gamma)$, est *continûment dérivable*, la première intégrale tend vers zéro (coefficients de Fourier). La seconde est une intégrale de Dirichlet. Donc $\lim \Sigma_j = \Phi(0)$. Mais $\gamma = 0$ est le point (θ, φ, ψ). $F(\alpha, \beta, 0)$ ne dépend donc pas de α et β et d'après (6) : $\Phi(0) = F(\alpha, \beta, 0) \equiv f(\theta, \varphi, \psi)$.

Ainsi, pour $f(\theta, \varphi, \psi)$ continue sur la sphère-unité de R^4 et continûment dérivable, la série (2) converge vers f. Donc

THÉORÈME. — *Les éléments de matrice de toutes les représentations irréductibles du groupe des rotations forment un système complet.*

4. Ce théorème et le fait que tous les $Z_j^{m, m'}$ vérifient l'équation de la toupie suggère qu'on doit conserver les valeurs demi-entières de j dans ce problème.

On les rejette généralement en invoquant le postulat d'uniformité des fonctions d'onde.

En fait, s'il est nécessaire que le module de la fonction d'onde reprenne la même valeur quand le système revient à son état initial, sa phase pourrait trés bien varier. C'est le cas pour $Z_j^{m, m'}$ (j demi-entier) qui change de signe pour un tour de la toupie. Cette idée nous avait guidé avec MM. Hillion et Vigier [6] dans notre travail sur les particules.

M. Pauli [7], puis MM. Bopp et Haag [8], ont proposé au lieu du postulat d'uniformité, une condition, tirée de la théorie des anneaux de Lie, qui conserve les j demi-entiers pour la toupie [8].

Mais le problème de l'uniformité ne se pose que pour le rotateur et la toupie. Or, dans ces deux cas, si l'on impose à la fonction d'être *continue* et telle qu'*en changeant le sens de rotation* (donc le signe des angles) *elle reste solution du problème*, on trouve pour le rotateur les solutions habituelles et pour la toupie *tous* les $Z_j^{m, m'}$. Ce critère nous paraît très naturel et aussi acceptable que celui de MM. Boop et Haag.

5. Si ces idées ont quelque valeur, on doit en conclure que dans les molé-

cules polyatomiques (considérées comme toupies), doivent exister des états « oubliés » correspondant à j et m demi-entiers. On peut montrer que *les transitions entre états entiers et demi-entiers sont interdites.* Mais l'état fondamental de la molécule est un état entier; donc l'existence d'états demi-entiers dans la nature est très peu probable, ce qui expliquerait qu'on n'ait jamais observé les raies spectrales correspondant aux transitions entre états demi-entiers. Par contre, il devrait être possible, en provoquant des collisions très énergiques de porter la molécule à des états d'excitation demi-entiers et d'observer les raies correspondantes.

On aurait des circonstances un peu analogues à celles qu'on rencontre avec le parahélium et l'orthohélium.

(1) WIGNER, *Gruppentheorie und ihre Anwendungen auf die Quantenmechanik der Atomspectren*, Braunschweig, 1931.
(2) HUND, *Z. Physik*, 51, 1928, p. 1.
(3) SZEGÖ, *Orthogonal polynomials*, New-York, 1939.
(4) EDMONDS, *Angular momentum in quantum mechanics*. Princeton, 1957.
(5) WEBSTER, *Partial differential equations of mathematical Physics*, New-York, 1950, p. 318.
(6) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 394, 564, 710 et 896.
(7) *Helvetica Physica Acta*, 12, 1939, p. 147.
(8) *Z. Naturforsch.*, 5 *a*, 1950, p. 644.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Application des distributions aux équations de Maxwell et de Helmholtz.* Note (*) de M. **MAURICE BOUIX**, présentée par M. Georges Darmois.

La théorie des distributions permet d'écrire les équations de Maxwell pour les ondes monochromatiques, lorsque les champs $\vec{E}$ et $\vec{H}$ sont discontinus sur une surface S,

$$(1)\qquad \left\{\begin{array}{l} \{\mathrm{rot}\,\vec{E}\} + \vec{n}_\wedge \sigma(\vec{E})\,\partial_S + i\omega\mu\vec{H} = \vec{M}, \\ \{\mathrm{rot}\,\vec{H}\} + \vec{n}_\wedge \sigma(\vec{H})\,\partial_S - i\omega\varepsilon\,\vec{E} = \vec{J}, \end{array}\right.$$

avec les notations :
$\omega = 2\pi f$, pulsation de l'onde électromagnétique de fréquence f;
μ, ε, perméabilité magnétique et pouvoir inducteur spécifique du milieu;
$\eta = (\mu/\varepsilon)^{1/2}$; $k = \omega(\varepsilon\mu)^{1/2}$;
$\vec{E}$, $\vec{H}$, amplitudes complexes des champs électrique et magnétique $\vec{\mathcal{E}} = \vec{E}\,e^{i\omega t}$, $\vec{\mathcal{H}} = \vec{H}\,e^{i\omega t}$ [$\sigma(\vec{E})$, $\sigma(\vec{H})$ désignent les sauts de $\vec{E}$ et $\vec{H}$ sur la surface];
$\vec{J}$, $\vec{M}$, amplitudes complexes des courants « appliqués » $\vec{\mathcal{J}} = \vec{J}\,e^{i\omega t}$, $\vec{\mathcal{M}} = \vec{M}\,e^{i\omega t}$ représentant les sources.

La notation $\{f\}$ représente la valeur d'une distribution f en tout point où elle résulte d'une fonction continue; δ_S représente la distribution de Dirac sur une surface S, c'est une masse unité en chaque point de la surface.

Considérons le système de champs fondamentaux en coordonnées sphériques donné par les équations

$$\vec{E} = \vec{n}_{\underset{0}{e}mn}, \qquad \vec{H} = ik\,\vec{m}_{\underset{0}{e}mn}, \tag{2}$$

où les vecteurs $\vec{m}$ et $\vec{n}$ sont les vecteurs de Stratton, tels que chacun soit proportionnel au rotationnel de l'autre; si l'on entoure l'origine d'une sphère S de rayon ρ et si l'on considère le champ électromagnétique donné par (2) à l'extérieur de la sphère et nul à l'intérieur, on a, à l'intérieur et à l'extérieur de la sphère,

$$\begin{cases} \{\mathrm{rot}\,\vec{E}\} + i\omega\mu\vec{H} = 0, \\ \{\mathrm{rot}\,\vec{H}\} - i\omega\varepsilon\vec{E} = 0. \end{cases} \tag{3}$$

Les courants appliqués $\vec{J}$ et $\vec{M}$ sont donc localisés sur la sphère et sont donnés par

$$\vec{J} = \vec{n}_\wedge \sigma(\vec{H})\,\delta_S; \qquad \vec{M} = \vec{n}_\wedge \sigma(\vec{E})\,\delta_S. \tag{4}$$

Si l'on fait tendre le rayon de la sphère vers zéro, on trouve que le système de vecteurs $\vec{J}$ a pour limite un vecteur unique concentré à l'origine, soit

$$J_0 = -\frac{8\pi}{3\omega\sqrt{\varepsilon\mu}}\vec{k}\,\delta_0 \tag{5}$$

et que le système des courants $\vec{M}$ a pour limite une distribution de support à l'origine dont le rotationnel est

$$\vec{G}_0 = -\frac{4\pi}{3}\frac{i\eta}{k^2}\left(\frac{\partial}{\partial z}\mathrm{grad}\,\delta_0 - \vec{k}\,\Delta\delta_0\right), \tag{6}$$

$\vec{k}$ étant le vecteur unitaire de l'axe Oz.

Si, dans les équations de Maxwell, où l'on n'a pas décomposé la distribution rot en $\{\mathrm{rot}\} + \vec{n}_\wedge \sigma(\quad)\,\delta_S$, on élimine $\vec{H}$ entre les deux équations, on trouve l'équation des ondes

$$\Delta\vec{E} + \omega^2\varepsilon\mu\vec{E} = i\omega\mu\vec{J} - \mathrm{rot}\,\vec{M}. \tag{7}$$

Le fait important qui résulte de nos considérations c'est que, dans le cas d'un élément de courant [représenté par la relation (5)], le terme en rot $\vec{M}$ n'est pas nul. Il est en réalité de la forme (6).

(*) Séance du 12 mai 1958.

(1) MIE, *Ann. Physik.*, 25, 1908, p. 377.

(2) DEBYE, *Ann. Physik*, 30, 1909, p. 57.
(3) J. A. STRATTON, *Électromagnetic Theory*, Mc Graw-Hill, New-York.
(4) L. SCHWARTZ, *Théorie des Distributions* (*Act. Sc. et Ind.*, Hermann et Cie, Paris).

THERMODYNAMIQUE. — *Une nouvelle relation de la théorie hydrodynamique des ondes explosives.* Note (*) de M. **NUMA MANSON**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Mise en évidence d'une relation analytique entre le volume spécifique v_2 des gaz brûlés dans l'état Chapman-Jouguet, la célérité D de l'onde, les dérivées partielles de cette célérité par rapport à deux variables d'état de l'explosif et les propriétés physiques de ce dernier.

1. D'après la théorie hydrodynamique (1), l'état des gaz brûlés (indice 2) immédiatement derrière l'onde explosive est défini par les équations

$$(1)\qquad -\left(\frac{\partial p_2}{\partial v_2}\right)_{S_2}=\frac{D^2}{v_1^2}=\frac{p_2-p_1}{v_1-v_2},$$

$$(2)\qquad E_2=E_1+0,5(p_1+p_2)(v_1-v_2)$$

dont la première résume la condition Chapman-Jouguet, la conservation de la matière et celle de la quantité de mouvement et, la seconde, la conservation de l'énergie (E, énergie interne). Supposons connue la célérité D en tant que fonction de la température T_1 et du volume spécifique v_1 de l'explosif dans l'état initial (indice 1) et cherchons à exprimer la variation dD consécutive à une variation (dT_1, dv_1) de cet état initial, de façon à expliciter ensuite les dérivées partielles de D par rapport à T_1 et v_1.

Par différentiation de (1) et de (2), nous avons

$$(3)\qquad dp_2=dp_1+\frac{D^2}{v_1^2}(dv_1-dv_2)+\frac{2D}{v_1^2}(v_1-v_2)\,dD-\frac{2D^2}{v_1^3}(v_1-v_2)\,dv_1,$$

$$(4)\qquad dE_2=dE_1+0,5(p_1+p_2)(dv_1-dv_2)+0,5(v_1-v_2)(dp_1+dp_2).$$

Or l'état Chapman-Jouguet étant un état d'équilibre thermodynamique :

$$dE_2=T_2\,dS_2-v_2\,dp_2$$

et p_2 peut être considérée comme une fonction de S_2 et de v_2, soit compte tenu de (1)

$$dp_2=\left(\frac{\partial p_2}{\partial S_2}\right)_{v_2}dS_2+\left(\frac{\partial p_2}{\partial v_2}\right)_{s_2}dv_2=\left(\frac{\partial p_2}{dS_2}\right)_{v_2}dS_2-\frac{D^2}{v_1^2}dv_2.$$

A l'aide de ces deux dernières relations, éliminons dE_2 et dp_2 de (3) et (4),

$$(5)\qquad \left(\frac{\partial p_2}{\partial S_2}\right)_{v_2}dS_2=dp_1+\frac{2D}{v_1^2}(v_1-v_2)\,dD+\frac{D^2}{v_1^3}(2v_2-v_1)\,dv_1,$$

$$(6)\qquad \left[2T_2-(v_1-v_2)\left(\frac{\partial p_2}{\partial S_2}\right)_{v_2}\right]dS_2=2\,dE_1+(p_1+p_2)\,dv_1+(v_1-v_2)\,dp_1,$$

puis, multipliant les deux membres de (5) par $(v_1 - v_2)$, formons le rapport

$$(7)\qquad \Psi = \frac{(v_1 - v_2)\left(\frac{\partial p_2}{\partial S_2}\right)_{v_2} dS_2}{\left[2T_2 - (v_1 - v_2)\left(\frac{\partial p_2}{\partial S_2}\right)_{v_2}\right] dS_2} = \frac{(v_1 - v_2)\, dp_1 + \frac{2D}{v_1^2}(v_1 - v_2)\, dD + \frac{D^2}{v_1^3}(2v_2 - v_1)(v_1 - v_2)\, dv_1}{2\, dE_1 + (p_1 + p_2)\, dv_1 + (v_1 - v_2)\, dp_1}.$$

Ce rapport étant fini, nous pouvons expliciter dD :

$$(8)\qquad 2D\, dD = 2\left(\frac{v_1}{v_1 - v_2}\right)^2 \Psi\, dE_1 + \frac{v_1^2}{v_1 - v_2}(\Psi - 1)\, dp_1 + \left(\frac{v_1}{v_1 - v_2}\right)^2\left[(p_1 + p_2)\Psi - \frac{D^2}{v_1^3}(2v_2 - v_1)(v_1 - v_2)\right] dv_1$$

et comme

$$dE_1 = c_{v_1}\, dT_1 + \left(\frac{\partial E_1}{\partial v_1}\right)_{T_1} dv_1 = c_{v_1}\, dT_1 + \left(\alpha_1 b_1^2 \frac{T_1}{v_1} - p_1\right) dv_1,$$

$$dp_1 = \left(\frac{\partial p_1}{\partial T_1}\right)_{v_1} dT_1 + \left(\frac{\partial p_1}{\partial v_1}\right)_{T_1} dv_1 = \frac{\alpha_1 b_1^2}{v_1}\, dT_1 - \frac{b_1^2}{v_1^2}\, dv_1$$

(où c_{v_1} est la chaleur spécifique à volume constant, α_1 le coefficient de dilatation vrai et b_1 la célérité isotherme du son, de l'explosif dans l'état 1), en tenant compte de (1) nous avons

$$(9)\qquad d(D^2) = (A_T\Psi - B_T)\, dT_1 + (A_v\Psi - B_v)\, dv_1,$$

ou

$$(10)\qquad \begin{cases} A_T = \dfrac{2v_1^2 c_{v_1} + \alpha_1 b_1^2 v_1 (v_1 - v_2)}{(v_1 - v_2)^2}, & B_T = \dfrac{\alpha_1 C_1^2 v_1}{v_1 - v_2}, \\[2ex] A_v = \dfrac{2\alpha_1 b_1^2 T_1 v_1 + (D^2 - b_1^2)(v_1 - v_2)}{(v_1 - v_2)^2}, & B_v = \dfrac{(2v_2 - v_1)D^2 - b_1^2 v_1}{v_1(v_1 - v_2)}. \end{cases}$$

Par ailleurs

$$(11)\qquad d(D^2) = \left(\frac{\partial D^2}{\partial T_1}\right)_{v_1} dT_1 + \left(\frac{\partial D^2}{\partial v_1}\right)_{T_1} dv_1 = 2D^2\left[\frac{l_v}{T_1}\, dT_1 + \frac{m_T}{v_1}\, dv_1\right],$$

avec

$$l_v = \left(\frac{\partial\, \mathrm{Log}\, D}{\partial\, \mathrm{Log}\, T_1}\right)_{v_1}, \qquad m_T = \left(\frac{\partial\, \mathrm{Log}\, D}{\partial\, \mathrm{Log}\, V_1}\right)_{T_1}$$

et l'identification avec (9) donne la relation cherchée

$$(12)\qquad \Psi = \frac{1}{A_T}\left[\frac{2D^2 l_v}{T_1} + B_T\right] = \frac{1}{B_v}\left[\frac{2D^2 m_T}{v_1} + B_v\right]$$

car, les coefficients A_T, B_T, A_v, B_v, s'expriment en fonction d'une seule variable caractéristique de l'état 2 (v_2).

Connaissant les propriétés physiques C_v, α_1, b_1, de l'explosif, la célérité D et les dérivées partielles l_v et m_T, l'équation (12) fournit v_2 et, par conséquent,

aussi toutes les autres caractéristiques (la pression p_2) la célérité du son a_2, la vitesse u_2 et le rapport $\Gamma_2 = (\partial H_2/\partial E_2)_{S_2}$ des produits dans l'état Chapman-Jouguet.

2. Lorsque la célérité D est donnée en tant que fonction de p_1, T, au lieu de $D(v_1, T_1)$ à la place de (12), un calcul analogue au précédent conduit à la relation

$$(12') \qquad \Psi = \frac{1}{A'_T}\left[\frac{2D^2 l_p}{T_1} + B'_T\right] = \frac{1}{A_p}\left[\frac{2D^2 n_T}{p_1} + B_p\right],$$

où

$$(10') \qquad \begin{cases} A'_T = A_T + \alpha_1 v_1 A_v, & B'_T = B_T + \alpha_1 v_1 B_v, \\ A_p = -v_1 A_v b_1^{-2}, & B_p = -v_1^2 B_v b_1^{-2}; \end{cases}$$

$$l_p = \left(\frac{\partial \operatorname{Log} D}{\partial \operatorname{Log} T_1}\right)_{p_1}, \qquad n_T = \left|\frac{\partial \operatorname{Log} D}{\partial \operatorname{Log} p_1}\right|_{T_1}.$$

et qui possède les mêmes propriétés que (12).

3. Après avoir résolu (12) ou (12') par rapport à v_2, on peut enfin déterminer Ψ puis, compte tenu de

$$(13) \qquad Cp_2 - cv_2 = -T_2\left(\frac{\partial v_2}{\partial T_2}\right)_{p_2}\left(\frac{\partial p_2}{dv_2}\right)_{T_2} = \frac{\alpha_2^2 a_2^2 C v_2 T_2}{Cp_2}$$

la température T_2, à condition toutefois de connaître, soit les chaleurs spécifiques cp_2 et cv_2 des produits en tant que fonction de T_2 et de p_2, soit la forme de l'équation d'état de ceux-ci.

4. *Remarque.* — La méthode suivie ici pour établir (12) est analogue à celle utilisée par Stanukovitch ([2]) dans une tentative de recherche de l'équation d'état des produits. Elle en diffère par l'introduction du rapport Ψ et surtout par le choix des variables caractéristiques d'état 1. Ayant adopté pour celles-ci v_1 et la chaleur de réaction, Stanukovitch n'a pas pu de ce fait, dégager les possibilités de la méthode indiquée ici.

(*) Séance du 12 mai 1958.

([1]) E. JOUGUET, *La mécanique des explosifs*, Doin, Paris, 1917.

([2]) K. P. STANUKOVITCH, *Mouvements non stationnaires des milieux continus*, G.I.T.T.L., Moscou, 1955, p. 339-343.

THERMODYNAMIQUE. — *Évaporation d'eau chaude et condensation, dans des distillateurs à circulation lente.* Note (*) de MM. **GEORGES LEJEUNE** et **JEAN SAVORNIN**, présentée par M. Gustave Ribaud.

En faisant circuler de l'eau chaude dans des canaux, on facilite son évaporation en vue de sa condensation ultérieure. Trois modèles d'évaporateur-condenseur à circulation ont été construits. On améliore le rendement en faisant passer au préalable l'eau brute dans un serpentin-condenseur où elle s'échauffe; après une nouvelle élévation de température, elle circule lentement dans le bac évaporateur.

Nous avons étudié dans un article précédent (1) la distillation d'eau chaude par un évaporateur-condenseur « statique », où l'eau reste immobile. Nous présentons ici les résultats de recherches analogues effectuées dans des appareils « dynamiques », où l'eau circule lentement; de telles réalisations sont intéressantes pour obtenir de l'eau distillée par une opération continue, à partir d'eau saumâtre ou salée chauffée par l'énergie solaire.

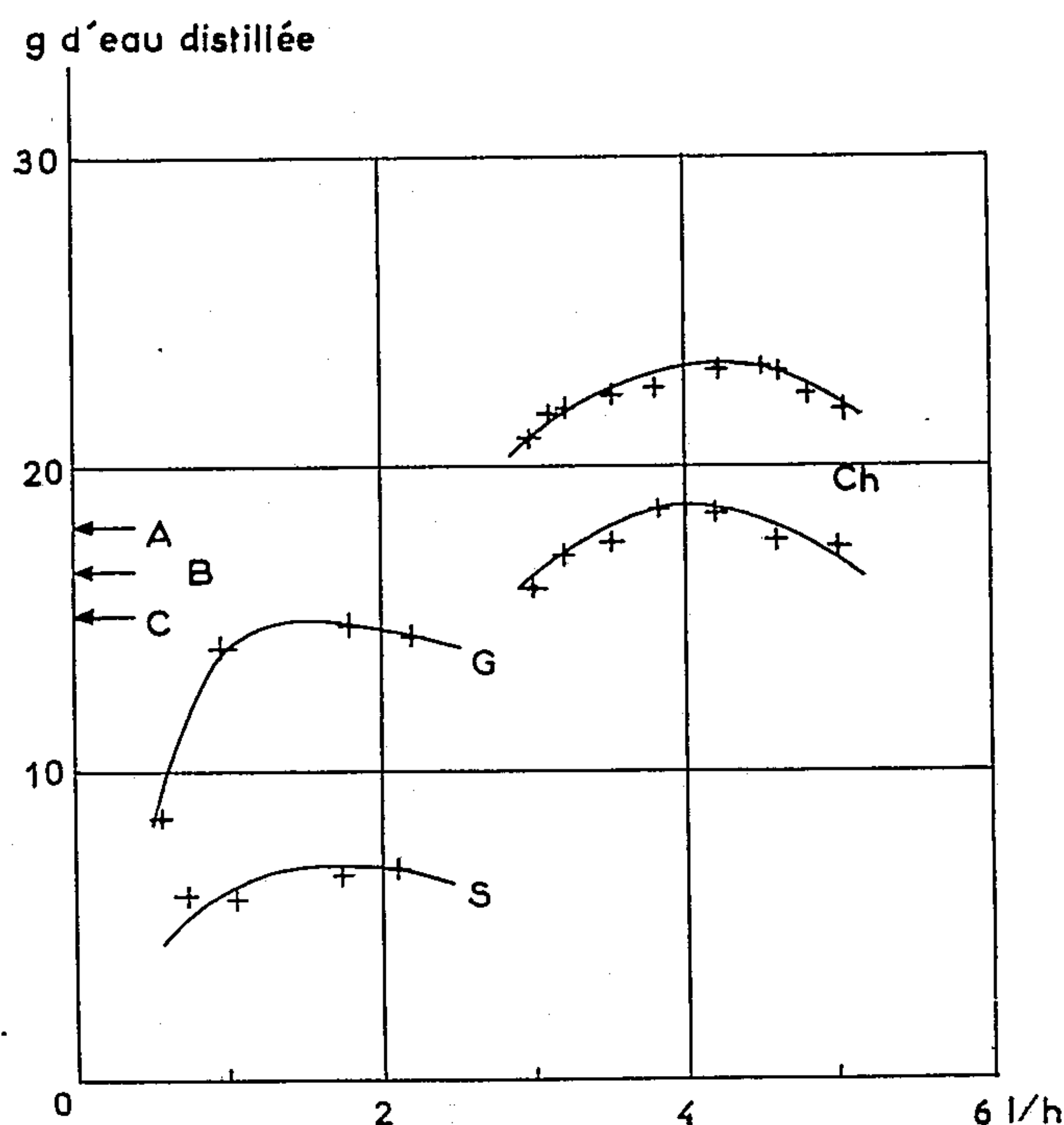
Notre premier appareil (appareil « S ») est formé d'un canal constitué par un profilé en duralumin enroulé en forme d'hélice et placé à l'intérieur d'un tube vertical coaxial de diamètre 9 cm, de hauteur 75 cm; on admet dans le canal un courant d'eau chaude, qui met 1 mn à le parcourir de haut en bas, en s'évaporant partiellement. La surface totale d'évaporation est de 165 cm². La vapeur se condense sur la surface intérieure du tube, on recueille au bas l'eau distillée.

Un second appareil (appareil « G ») comporte une série de 14 canaux horizontaux superposés, en bakélite, dont la section est semi-circulaire. L'eau chaude passe d'un canal au canal immédiatement inférieur, par un trop-plein; elle parcourt l'ensemble des canaux en 18 mn, la surface d'évaporation est ici de 1000 cm². La condensation s'effectue sur deux surfaces planes en verre disposées verticalement de chaque côté des gouttières. On a cherché par l'emploi de la bakélite à éviter les pertes de chaleur par rayonnement et par conduction du métal.

Nous avons fait passer dans chaque appareil un courant régulier et continu d'eau à température initiale 70° C, et recueilli l'eau condensée. La figure montre en fonction du débit (courbes S et G) les quantités d'eau distillée qui correspondent au passage de 500 g d'eau chaude; la température de l'eau non évaporée est à la sortie de 30 à 35° suivant le débit. On voit que le rendement du second appareil est supérieur à celui du premier, pour un débit optimum de l'ordre de 1,5 l/h. La figure montre aussi les quantités d'eau distillées par trois modèles (A, B, C) de distillateurs solaires statiques du type serre à vitre inclinée, lorsqu'on y place de l'eau à 70° qu'on laisse refroidir jusqu'à la température ambiante; les rendements de ces trois appareils, pour être comparés à ceux des distillateurs dynamiques, doivent être calculés en fonction de cette baisse de température : ils s'échelonnent entre 28,5 et 36 %, alors que le rendement de l'appareil (G) atteint 49 %, valeur bien supérieure au rendement de (S) : 23 %.

On peut penser que cette augmentation du rendement est due au ralentissement du courant d'eau chaude, et à l'augmentation de la surface d'évaporation. Nous avons alors construit un troisième appareil (« Ch »), formé d'un bac plat comportant des « chicanes », séparations verticales qui obligent l'eau chaude à passer lentement d'une extrémité à l'autre,

et utilisant deux condenseurs : une vitre inclinée, analogue à celle des distillateurs solaires, et un serpentin formé d'un tube de cuivre alternativement replié vers le bas et vers le haut, formant une sorte de sinusoïde dans un plan vertical. Ce serpentin peut être parcouru par un courant d'eau froide de débit réglable.



La figure montre que la quantité d'eau distillée fournie par 500 g d'eau chaude dépasse alors celle que donne (G), même si le serpentin n'est pas refroidi (courbe inférieure « Ch »). La quantité augmente encore (et le rendement atteint 75 %) si l'on fait passer dans le serpentin un courant d'eau froide, de débit 4 l/h (courbe supérieure « Ch ») : ce débit a la même valeur que le débit optimum de l'eau chaude (à 70°) qui parcourt le bac évaporateur.

La distillation des eaux saumâtres pourrait ainsi s'effectuer selon le schéma suivant : l'eau prise à 20° par exemple passe à l'intérieur du serpentin-condenseur de l'appareil « Ch », en sort à 30 ou 35°, passe dans un réchauffeur solaire qui la porte à 70 ou 80°, puis entre dans le bac à chicanes de « Ch », qu'elle parcourt en s'évaporant en partie. Nous pensons qu'un appareillage ainsi conçu présenterait un rendement intéressant.

(*) Séance du 12 mai 1958.
(1) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1622.

THERMODYNAMIQUE. — *Relations entre la chaleur de fusion et la structure cristalline (chromates, molybdates et tungstates alcalins).* Note (*) de M. **Georges Petit** et Mlle **Christiane Bourlange**, présentée par M. Eugène Darmois.

Nous avons, dans un précédent travail, indiqué les chaleurs de fusion des sulfates alcalins, dont les valeurs étaient théoriquement intéressantes puisqu'elles révélaient l'existence des sels alcalins électrolytes forts ne vérifiant pas le critère entropique ([1]), ([2]), ([3]).

Nous avons pu attribuer ce résultat à une gêne des rotations-librations des tétraèdres anioniques de $(SO^4)^=$, gêne provenant essentiellement de la structure tridimensionnelle de ceux-ci déterminant une variation de leurs diverses énergies lors de la fusion, variation d'autant plus faible que le cation est plus volumineux ([2]), ([3]). Il pouvait être intéressant d'étendre cette étude aux sels de même type, possédant donc un anion tridimensionnel, ne différant que par la nature de l'atome central de l'anion complexe tétracoordonné.

C'est pourquoi nous avons étudié systématiquement les chromates, molybdates et tungstates alcalins dont nous résumons les données thermodynamiques de fusion dans le tableau général suivant : ces données ont été obtenues rappelons-le, grâce à la méthode de cryométrie à haute température.

		Sulfates.	Chromates.	Molybdates.	Tungstates.
Li	L_f	2370	–	–	–
	T_f	1130	–	–	–
	S_f	2,1	–	–	–
	ν	0,7	–	–	–
Na	L_f	5020	6200	4600	7600
	T_f	1156	1095	959	966
	S_f	4,3	5,87	4,8	7,86
	ν	1,4	1,95	1,6	2,6
K	L_f	8320	8800	10800	10600
	T_f	1341	1245	1164	1193
	S_f	6,2	7,05	9,27	8,88
	ν	2,1	2,35	3,09	2,96
Cs	L_f	9580	–	–	–
	T_f	1277	–	–	–
	S_f	7,5	–	–	–
	ν	2,5	–	–	–

Nous noterons que les données, pour les molybdates, concordent avec les résultats obtenus précédemment ([4]) par exploitation à l'aide de la représentation de Schroëder-Le Châtelier des diagrammes de O. Schmitz-Drumont et Albert Weeg ([5]).

Si nous admettons notre théorie actuelle basée sur le concept d'une variation dans les interactions d'ions volumineux lors de la fusion, et en outre que la coupure des anions est nulle (ce qui est très acceptable pour les sulfates et chromates) ou faible (pour les molybdates et tungstates à l'état pur fondu) nous voyons que cette variation des énergies des vibrateurs lors de la fusion va en diminuant avec la masse atomique croissante de l'atome central de l'ion complexe, tous les autres facteurs étant identiques, c'est-à-dire lorsque l'anion considéré est associé à un même cation alcalin.

En outre, pour un même atome central tétracoordonné (ici le chrome) on retrouve le résultat déjà observé par nous pour les sulfates (²), à savoir : une vérification du critère entropique d'autant meilleure que le cation est plus gros.

Comme nous l'avons déjà noté ces données thermodynamiques systématiques permettent, suivant nous, d'élucider les rapports existant entre une structure cristalline et son énergie de fusion.

(*) Séance du 12 mai 1958.

(¹) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1027; *J. Chim. Phys.*, 49 C, 1952, p. 38; *Colloque d'électrolyse du C. N. R. S.*, 1952.

(²) G. Petit et Mlle Ch. Bourlange, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1788.

(³) G. Darmois et G. Petit, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, (5), p. 511.

(⁴) G. Petit et Mlle M. Jaeger, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1900.

(⁵) O. Schmitz-Dumont et A. Weeg, *Z. anorg. allgem. Chemie*, 265, 1951, p. 139.

ÉLECTRICITÉ. — *Influence de l'épaisseur sur la résistivité et sur le pouvoir thermoélectrique des lames minces de cobalt.* Note (*) de Mme **France Savornin**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Les lames minces de cobalt, préparées et étudiées sous vide, ont été formées par évaporation thermique sur des supports en verre :

— soit à la température ambiante;

— soit à 175° C.

La figure 1 représente les variations du logarithme de la *résistance initiale* des lames en fonction de leur épaisseur. On voit qu'à épaisseur égale les lames déposées sur support à 175° (courbe 1) sont de 10 à 15 fois moins résistantes à la naissance que celles déposées à la température ambiante (courbe 2). Cette résistance diminue quand l'épaisseur des lames augmente. De plus, les points marqués par un carré donnent la valeur de la résistance que présentent à 175° les lames de la courbe 1, valeur prise sur la courbe irréversible AN du premier échauffement des lames, publiée dans une Note précédente (¹) : on voit que ces points se placent sensiblement sur la courbe 2.

J'ai ensuite étudié l'influence de l'épaisseur sur la *résistivité* et sur le *pouvoir thermoélectrique* des lames. Les lames préparées à chaud ont subi leur évolution spontanée, suivie d'un premier chauffage au cours duquel

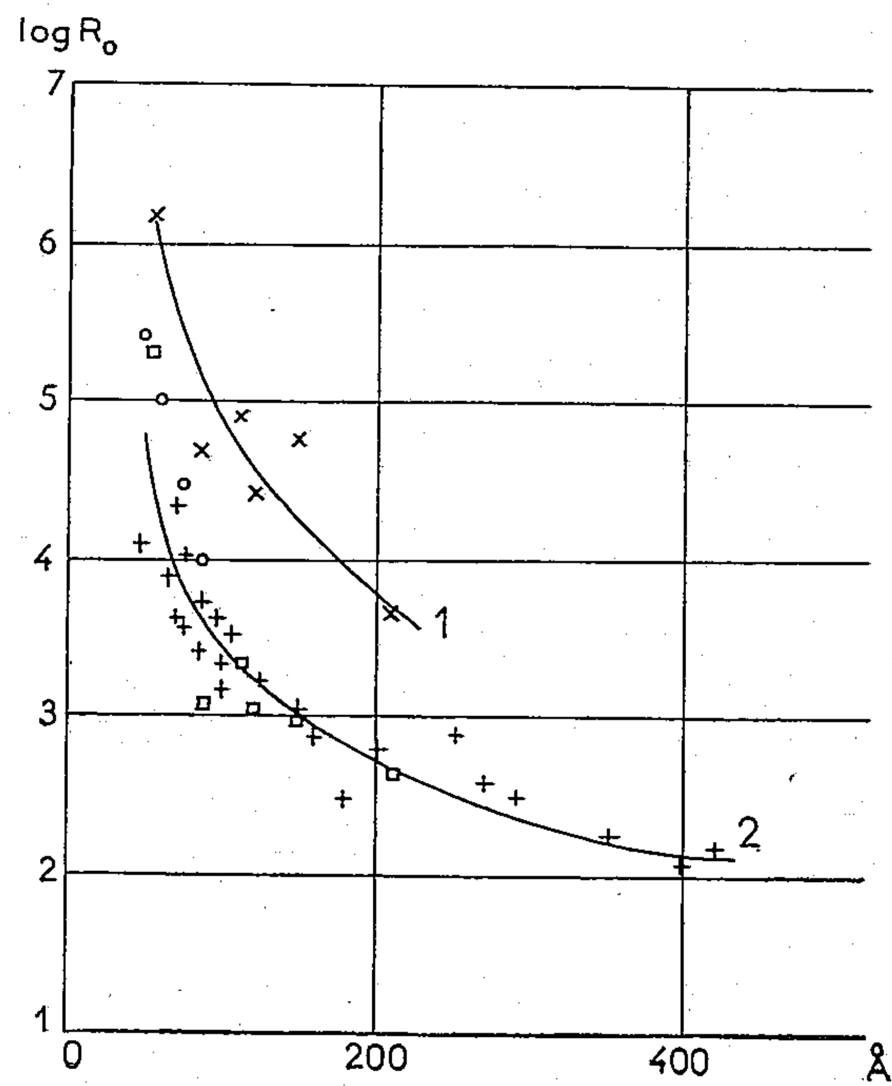


Fig. 1.

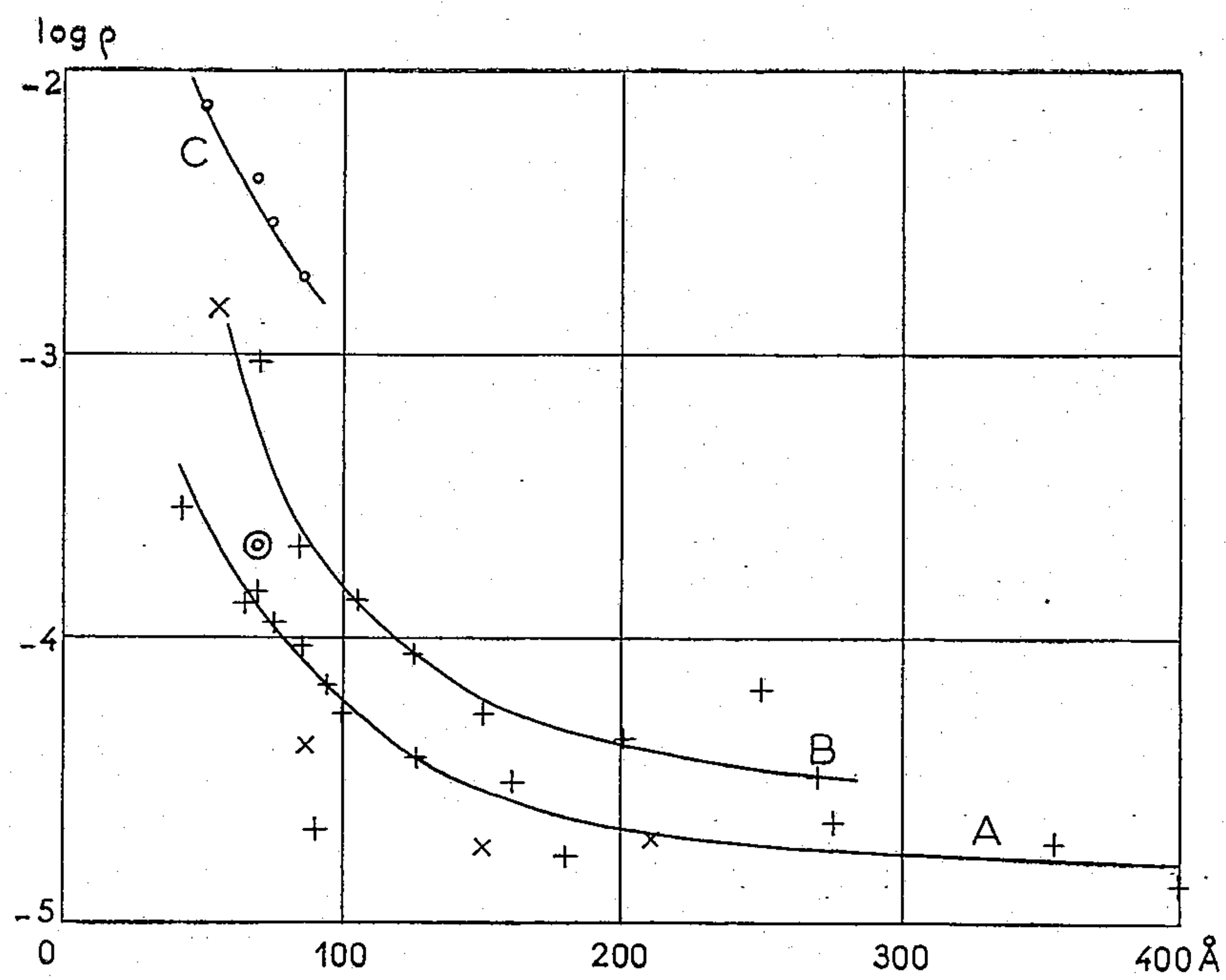


Fig. 2.

on a étudié leurs propriétés thermoélectriques; on a ensuite mesuré leur résistivité électrique ρ à la température ambiante (16 à 20°). Pour les lames préparées sur support froid, ρ a été mesuré à la température ambiante, après le recuit qu'on fait subir à chacune des lames.

La figure 2 représente la variation du logarithme de la résistivité (exprimée en Ω/cm) en fonction de l'épaisseur des lames (en Å). Les points obtenus se placent sur trois courbes distinctes A, B, C : A, qui contient le maximum de points, en particulier les lames de la courbe 2 de la figure 1; B, un peu au-dessus de A; C, assez éloignée et ne se rapportant qu'à des

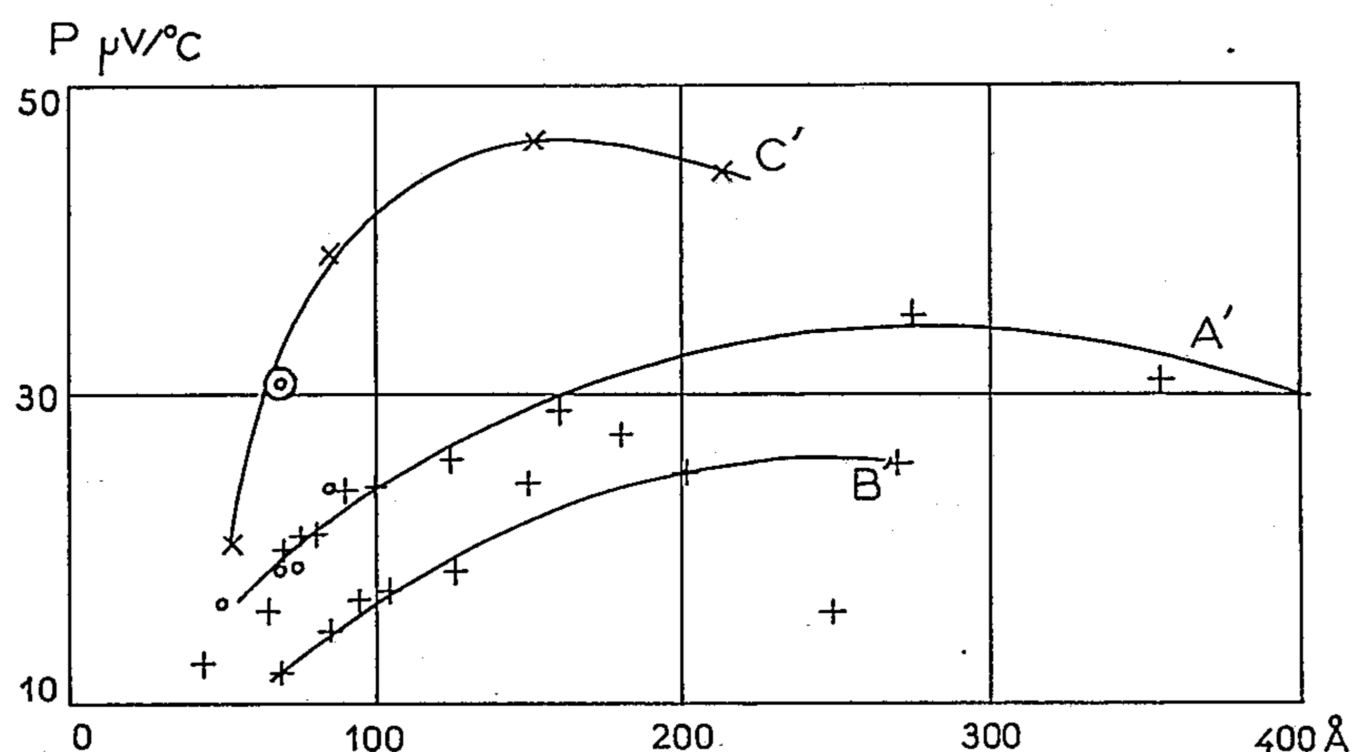


Fig. 3.

lames d'épaisseur inférieure à 80 Å, ayant toutes un coefficient $\delta > 0$ et $\alpha < 0$ (*cf.* Note précitée), lames qui sont les plus résistantes de celles de la courbe 2 (*fig.* 1). Ces lames (représentées par des cercles sur les deux figures) ont été préparées à chaud et sont toutes beaucoup plus résistantes (de 20 à 40 fois) que les lames des courbes B et A. Il faut penser qu'elles sont amorphes ou très peu cristallisées; en effet, si on les recuit à 300°, leur résistivité (désignée pour l'une d'entre elles par un cercle double) se replace sur les courbes A ou B. D'une façon générale, sur les trois courbes ρ diminue quand l'épaisseur augmente, puis semble se stabiliser à partir de 200 à 300 Å.

La figure 3 donne les valeurs du pouvoir thermoélectrique P du couple (fil d'Ag/lame mince de Co), en microvolts par degré, quand la soudure chaude est à 200° C. Les points obtenus se placent sur trois courbes distinctes A′, B′, C′. Sur la courbe B′ se placent toutes les lames condensées à 175° de la courbe B de résistivité, sur la courbe A′ on retrouve les lames (condensées à 175°) des courbes A et C de résistivité. Enfin sur la courbe C′ on ne trouve que les lames condensées sur support froid et recuites à 300° :

sur cette courbe se place aussi la lame (figurée par un double cercle) après son recuit à 300°, tandis qu'avant le recuit elle se trouvait sur la courbe A'.

D'une façon générale, on remarque sur les trois courbes de la figure 3 que le pouvoir thermoélectrique varie avec l'épaisseur, il augmente avec elle et passe par un maximum; ce maximum correspond à des épaisseurs plus petites pour la courbe C' que pour les courbes A' et B'.

La comparaison entre les propriétés thermoélectriques et la résistivité peut se faire sur les figures 2 et 3. On retrouve en effet sur chacune d'elles les mêmes lames, reconnaissables à la valeur de leur épaisseur. Les lames préparées sur support *chaud* se classent approximativement en deux catégories correspondant aux courbes A et A', d'une part, B et B', d'autre part : à épaisseur égale, les lames les plus résistantes (B) présentent le pouvoir thermoélectrique le plus faible (B'). Les lames préparées sur support *froid*, et recuites à 300°, se classent à part : leur pouvoir thermoélectrique est élevé (courbe C'), mais leur résistivité prend des valeurs quelconques.

Je pense que ces lames des courbes A', B' et C' se différencient par leur structure cristalline : le cobalt se présente en effet principalement sous les formes hexagonale et cubique à faces centrées. On aurait ici un effet analogue à celui que présente le nickel, qui d'après Reimer (2) passe progressivement, par élévation de température des lames minces, de la forme hexagonale à la forme cubique à faces centrées. Je me propose d'élucider ce point.

(*) Séance du 12 mai 1958.
(1) F. SAVORNIN, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2230.
(2) L. REIMER, *Phys. Verhdlg. Dtsch.*, 8, n° 4, 1957, p. 98.

ÉLECTRICITÉ. — *Mesure des très faibles variations de résistance. Applications à la magnétorésistance des couches minces.* Note (*) de MM. **ANTOINE COLOMBANI, PIERRE HUET** et **CLAUDE VAUTIER**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Ce montage, qui permet la mesure de très faibles variations relatives de résistance, est basé sur une méthode d'opposition de tension et de phase (1) en courants alternatifs de basses fréquences (20 à 30 000 Hz).

La sensibilité 10^{-6} est obtenue grâce à l'utilisation d'un amplificateur dont le filtre, à bande passante très étroite, assure un bruit de fond d'entrée inférieur à 1 μV.

DESCRIPTION DES CIRCUITS. — L'alimentation de la lame est réalisée à partir d'un oscillateur basse fréquence à faible distorsion et grande stabilité, par l'intermédiaire d'un transformateur adaptateur d'impé-

dances. Celui-ci assure un isolement rigoureux de la lame vis-à-vis de la masse.

La tension V_0 existant aux bornes de la lame est reprise à partir de sondes ayant la forme indiquée sur la figure 1 et réalisées ainsi que la lame et ses contacts principaux, par métallisation sous vide.

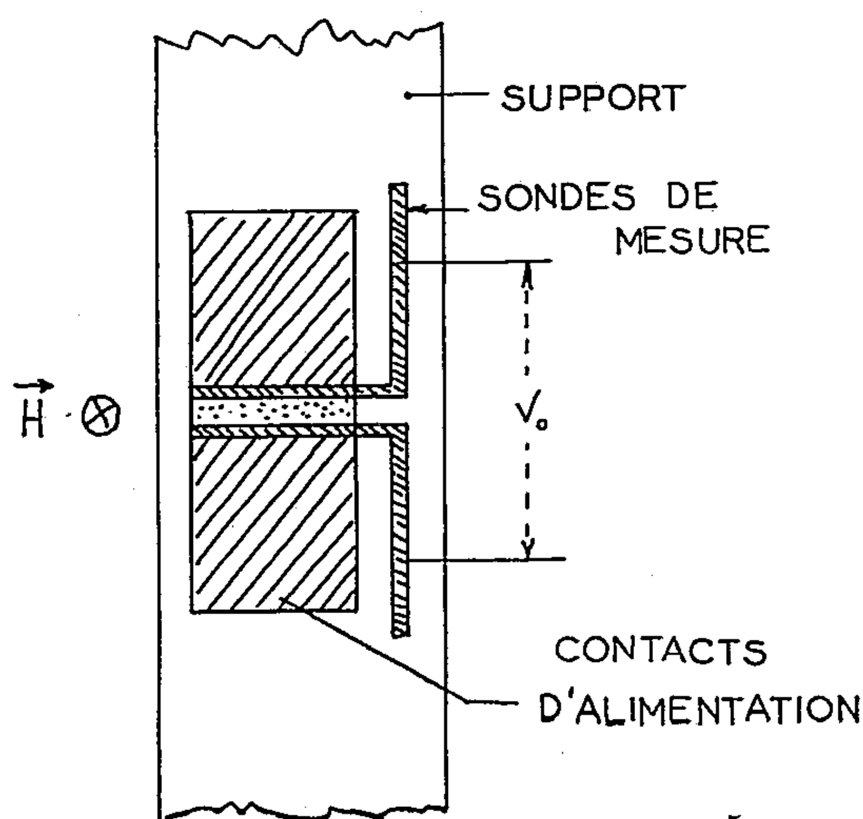


Fig. 1.

La résistance d'entrée de l'amplificateur étant de l'ordre du mégohm, les mesures de tension sont faites pratiquement sans débit. De ce fait la résistance des sondes et des fils de connexion ne perturbe pas les mesures.

La tension compensatrice est reprise aux bornes d'une résistance R′ de haute stabilité et à coefficient de température très faible (2.10^{-5}), mise en série avec la lame. Le montage déphaseur schématisé sur la figure 2 permet ainsi d'obtenir une tension compensatrice V_0 qu'on oppose en amplitude et en phase avec la tension V_0. Avec ce montage l'intensité d'alimentation de la lame peut varier dans de larges limites sans que l'opposition des tensions V_0 et V' soit détruite.

La tension V' étant ainsi amenée en opposition rigoureuse avec V_0, toute variation ΔR de la résistance de la lame fait apparaître une tension ΔV à l'entrée de l'amplificateur. La variation relative de résistance $\Delta R/R$ étant égale à $\Delta V/V_0$ et V_0 étant pratiquement constant, on obtient à la sortie de l'amplificateur de gain G, une tension G. ΔV directement proportionnelle à $\Delta R/R$ qui peut être aisément mesurée ou enregistrée.

Afin d'éliminer des mesures le gain de l'amplificateur qui peut être variable suivant la sensibilité désirée, une fraction connue de la tension V_0 (de l'ordre de ΔV), est reprise en position 2 du commutateur par l'inter-

médiaire d'un atténuateur. Si k est le rapport d'atténuation et si v_1 et v_2 sont les tensions lues en position 1 et 2 du commutateur on a : $\Delta R/R = v_1/k\, v_2$, k est variable et choisi de telle façon que dans les positions 1 et 2 du commutateur, l'amplificateur et le millivoltmètre de sortie soient utilisés dans les mêmes conditions de sensibilité.

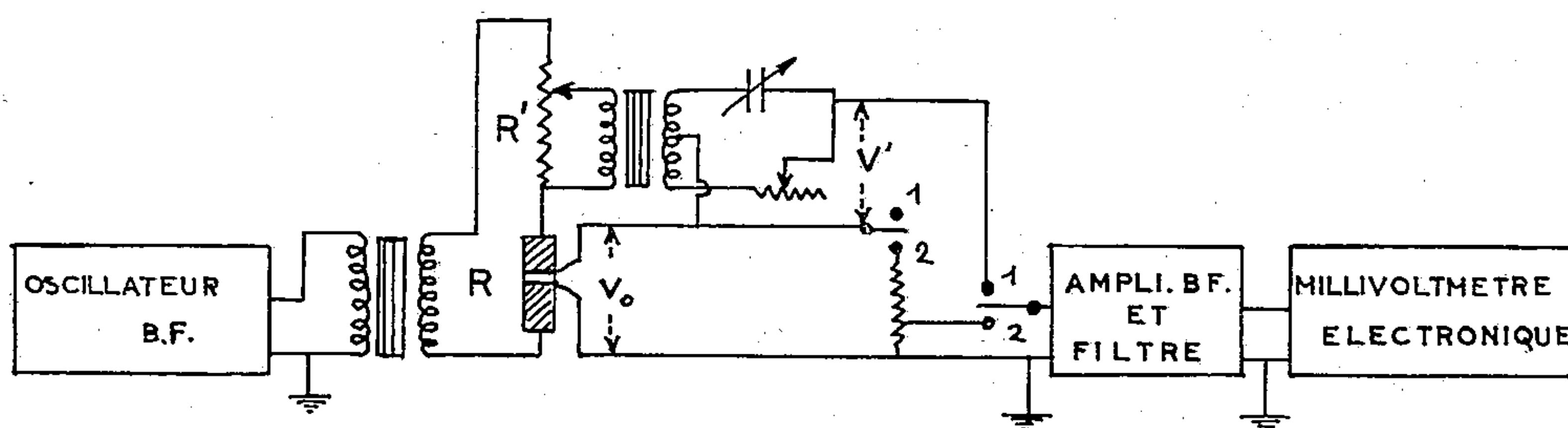


Fig. 2.

Sensibilité. — Si l'on prend, pour minimum de la tension ΔV observable, une valeur égale à celle du bruit de fond d'entrée de l'amplificateur, soit un microvolt, et si l'on établit une tension aux bornes de la lame de l'ordre du volt, on obtient pour sensibilité en $\Delta R/R$ la valeur 10^{-6}.

Applications. — *Mesure des faibles magnétorésistances.* — Nous avons, à l'aide de ce montage, étudié la magnétorésistance des couches minces d'antimoine. Les considérations géométriques, que nous avons déjà envisagées [2], nous obligeant à choisir un rapport largeur/longueur des échantillons au moins égal à 5, ces derniers présentent une résistance faible (de l'ordre de l'ohm). D'autre part, la densité de courant dans les échantillons étant limitée, il n'est guère possible de dépasser une tension de 50 mV aux bornes de la lame. La sensibilité en $\Delta R/R$ vaut alors : $10^{-6}/50.10^{-3} = 2.10^{-5}$. Il serait illusoire, dans ce cas, de chercher à améliorer cette sensibilité car le coefficient de température de la lame étant de l'ordre de 10^{-4}, les variations de résistance de la lame dues à l'instabilité de sa température deviendraient d'un ordre supérieur à celles dues à la magnétorésistance.

Ceci étant nous avons pu, pour l'antimoine, mesurer des magnétorésistances qui, dans un domaine de champs s'étendant de 3 000 à 35 000 Oe, varient de 0,002 à 0,120 % à ± 0,002 % près. Nous avons pu observer que les résultats n'étaient pas affectés par les variations du courant dans la lame dans les limites où ce courant n'entraîne pas d'échauffement perturbateur.

Remarquons que la forme des échantillons nous étant imposée, ainsi que la densité de courant dans l'échantillon, la tension V_0 aux bornes de la lame, et par suite la sensibilité de ces mesures, est directement proportionnelle à la résistivité de l'échantillon étudié. La résistivité des couches

minces augmentant quand diminue leur épaisseur, il est intéressant de remarquer que la sensibilité de cette méthode s'améliore lorsque, l'épaisseur diminuant, la magnétorésistance s'affaiblit.

Mesure des faibles variations de champ. — Les lames minces de bismuth que nous avons étudiées ([3]), réunissent à cet effet, les deux avantages suivants :

— magnétorésistance élevée;

— possibilité de réaliser des couches d'épaisseur donnée qui, pour une température déterminée, présentent un coefficient de température nul ([4]). Il est par exemple possible de réaliser des couches de 2 200 Å qui à 20° C présentent un coefficient de température nul. Les dimensions optima conduisent à une résistance voisine de 2 Ω. En plaçant un certain nombre de ces échantillons en série, la tension V_0 peut atteindre une dizaine de volts et la sensibilité en $\Delta R/R$ devient meilleure que 10^{-6}.

Nous avons montré ([5]), que jusqu'à 15 000 Oe, $\Delta R/R$ était de la forme $k\,H^2$. Il vient, par suite,

$$\frac{d\,\Delta R}{R} = 2kH\,dH \quad \text{et} \quad dH = \frac{\dfrac{d\,\Delta R}{R}}{2kH}.$$

La sensibilité en dH est inversement proportionnelle à H. A 15 000 Oe on obtient, pour la plus petite variation de H décelable : 0,01 Oe. Cette méthode peut évidemment ouvrir de larges possibilités dans le domaine de la régulation des champs magnétiques.

(*) Séance du 12 mai 1958.
(1) *Comptes rendus*, 210, 1940, p. 1940.
(2) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1626.
(3) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 755, 865, 1344 et 1626.
(4) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 837 (*fig.* 4)
(5) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1627.

ÉLECTRICITÉ. — *Expression de la caractéristique de sonde froide dans le cas d'un champ ionisé cylindrique.* Note (*) de M. **Jean Dupuy**, présentée par M. Eugène Darmois.

Dans le but de mieux connaître les erreurs inhérentes aux mesures de sonde, il nous a paru utile de déterminer la modification apportée à la caractéristique de sonde cylindrique froide dans le cas où le champ ionisé au voisinage de la sonde n'est plus uniforme, comme nous l'avions supposé dans une étude précédente ([1]).

1. Nous avons choisi le cas simple utilisé en pratique du champ cylindrique

bien que notre méthode d'étude soit générale. Considérons donc le fil de sonde S de rayon a introduit parallèlement au fil axial F qui émet des ions par effet couronne; ces ions sont recueillis par l'électrode extérieure qui est un cylindre coaxial au fil F. Dans ces conditions en l'absence de sonde le champ ionisé E en M est constant mais non uniforme, ses lignes de force étant radiales. Le potentiel en M est donné de manière suffisamment rigoureuse par $V = -E\rho$ si le courant de décharge est assez élevé. Dans le cas où la sonde ne porte aucune charge propre nous savons trouver l'équation du potentiel qui résulte de l'introduction de la sonde en un point A du champ électrostatique E, auquel correspond le potentiel V. La solution est donnée par la fonction φ telle que [2]

$$\varphi = V(r, \theta) - V\left(\frac{a^2}{r}, \theta\right),$$

ce qui s'écrit ici

$$\varphi = -E\sqrt{r^2 + b^2 + 2br\cos\theta} + \frac{E}{r}\sqrt{a^4 + b^2r^2 + 2bra^2\cos\theta}.$$

Si maintenant le fil de sonde porte la charge Q par unité de longueur la fonction potentielle résultante au voisinage de S sera

$$\varphi' = \varphi + 2Q\,\mathrm{Log}\,r.$$

Il s'agit d'un potentiel au sens de l'électrostatique, mais nous admettrons qu'en champ ionisé les ions suivent les lignes de force orthogonales aux équipotentielles déterminées en égalant φ' à une constante : ceci étant très approximativement réalisé à cause de la définition de E. A la surface de la sonde l'expression du champ E_S s'obtient facilement et a pour expression si la charge Q est assez faible :

$$E_S = \frac{2Q}{a} - 2E\,\frac{a + b\cos\theta}{\sqrt{a^2 + b^2 + 2ab\cos\theta}}.$$

Posons $Q_0 = aE$; si $|Q| < Q_0|$ ce champ s'annule pour un certain point déterminé par l'angle θ_1 tel que

$$\frac{Q}{Q_0} = -\frac{a + b\cos\theta_1}{\sqrt{a^2 + b^2 + 2ab\cos\theta_1}},$$

ce que nous écrirons inversement

$$\theta_1 = F\left[\frac{Q}{Q_0}\right].$$

Pour $\theta_1 = \pi$, $Q = Q_0$ et nous voyons que la charge limite du cylindre de sonde est la même que si nous avions supposé E uniforme ($a/b = 0$).

Si $|Q| < |Q_0|$ le flux d'ions capté conduit à l'expression de la caractéristique de sonde : ρ étant la densité de charge d'espace et k la mobilité ionique il vient

pour l'expression du courant de charge

$$I = k\rho \int_{\pi}^{\theta_1} E_S \, ds$$

si ds est l'élément d'aire à la surface du cylindre. On a en explicitant E_s,

$$I = 2k\rho\left[2Q\theta_1 + 2aE\int_{\pi}^{\theta_1} \frac{a + b\cos\theta}{\sqrt{a^2+b^2+2ab\cos\theta}}\,d\theta\right].$$

Posons

$$\int_{\pi}^{\theta_1} \frac{a + b\cos\theta}{\sqrt{a^2+b^2+2ab\cos\theta}}\,d\theta = \mu(\theta_1) = \lambda\left(\frac{Q}{Q_0}\right),$$

il vient l'expression de la partie non rectiligne de la caractéristique de sonde

$$I = 4k\rho\,Q_0\left[\frac{Q}{Q_0}F\left(\frac{Q}{Q_0}\right) + \lambda\left(\frac{Q}{Q_0}\right)\right].$$

Pour une valeur nulle de a/b cette formule se réduit à la formule déjà établie ([1]).

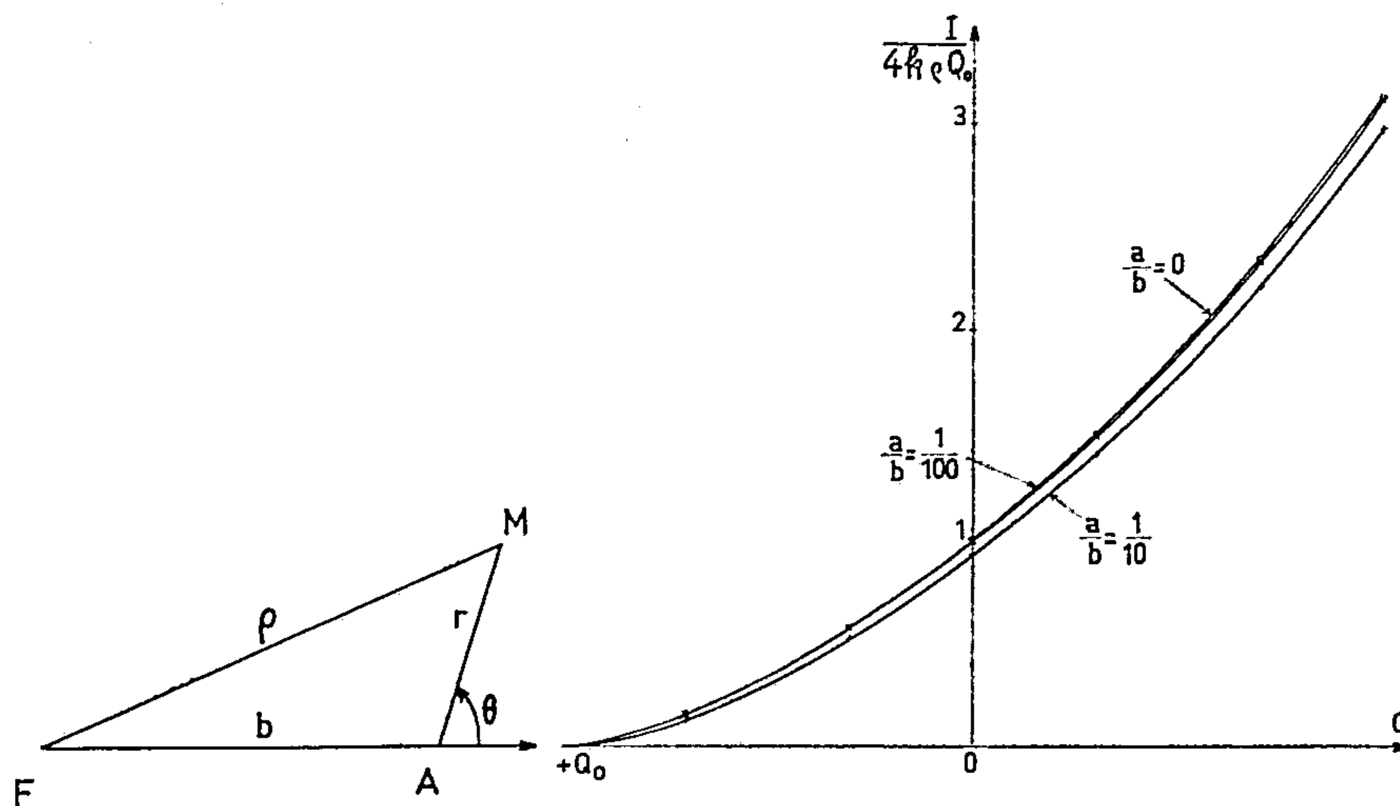


Fig. 1. Fig. 2.

Nous avons tracé les courbes représentant $I/4k\rho Q_0$ pour des valeurs de a/b égales à 0, 1/100, 1/10 sur la figure 2.

Nous voyons qu'on commet une erreur dans la détermination des potentiels par prolongement de la partie rectiligne de la caractéristique si a/b n'est pas nul.

Mais pratiquement comme les phénomènes présentés par la décharge couronne empêchent d'approcher très près du fil émissif la valeur $a/b = 1/10$ ne sera jamais réalisée pratiquement avec des sondes de faible rayon utilisées. La figure 2 montre que pour des divergences très faibles et égales à celles existant dans les mesures pratiques, l'approximation utilisée en négligeant la non-uniformité du champ est parfaitement légitime.

2. Passons maintenant au cas où le cylindre extérieur peut être le siège d'un phénomène de contre-émission libérant des ions de signe contraire de ceux du fil émissif. Dans ce cas la caractéristique de sonde se compose de deux parties rectilignes raccordées par un coude dont nous ([3]) obtenons l'équation en écrivant que le flux d'ions est en réalité la somme des flux d'ions positifs et négatifs captés. Si k_+, ρ_+ se rapportent aux ions positifs k_-, ρ_-, aux ions négatifs il vient

$$I = 4 Q_0 k_- \rho_- \left[\left(\frac{k_+ \rho_+}{k_- \rho_-} - 1 \right) \left(\frac{Q}{Q_0} F\left(\frac{Q}{Q_0}\right) + \lambda\left(\frac{Q}{Q_0}\right) \right) - \frac{k_+ \rho_+}{k_- \rho_-} \left(\mu(\pi) + \frac{Q}{Q_0} \pi \right) \right].$$

L'application numérique faite pour les mêmes valeurs de a/b nous montre qu'ici aussi l'écart avec la formule simple déjà fournie ([3]) est négligeable pour les cas pratiques.

Or expérimentalement les caractéristiques de sonde dans le cas de la contre-émission en champ cylindique ne sont pas conformes à leur expression théorique tout au moins pour la partie où interviennent les ions de contre-émission. Comme nous venons de montrer que cette perturbation n'est pas due à la non uniformité du champ on doit penser que c'est la présence de la sonde elle-même qui perturbe le phénomène de contre-émission en portant « ombre » sur la paroi du cylindre extérieur.

(*) Séance du 12 mai 1958.

([1]) R. COCHET et J. DUPUY, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2387.

([2]) DURAND, *Électrostatique et Magnétostatique*, Masson, Paris, 1953.

([3]) J. DUPUY, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1737.

ÉLECTRONIQUE. — *Alimentation stabilisée à transistors* 5-9 V, 800 mA. Note (*) de MM. **Harald Hahn** et **Michel Sauzade**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans les appareils électroniques de précision, il est intéressant de pouvoir disposer de sources d'alimentation stabilisées à faible tension continue, capables de débiter de fortes intensités; il en est ainsi pour le chauffage des lampes, la polarisation des transistors et le chauffage des lampes éclairant des cellules photoélectriques.

Nous avons réalisé une alimentation stabilisée à l'aide de transistors car les caractéristiques de ces derniers conviennent parfaitement dans les applications de ce genre. Le principe d'une telle alimentation est analogue à celui d'une alimentation stabilisée haute tension à tubes à vide, mais les caractéristiques particulières des transistors en rendent la réalisation notablement différente.

L'alimentation est constituée par un élément en série S (transistor de

puissance) (*fig.* 1) commandé par un amplificateur à courant continu A dont la tension de sortie est proportionnelle à la différence entre une fraction de la tension stabilisée et une tension de référence E.

a. Tension de référence. — On utilise une diode régulatrice au silicium qui permet d'obtenir dans la région de Zener une tension à peu près indépendante du courant inverse. Le coefficient de température de cette diode (THP 26) est de + 0,08 %/° C, soit 5,6 mV. Pour compenser l'influence de la température, nous plaçons trois diodes au silicium polarisées dans le

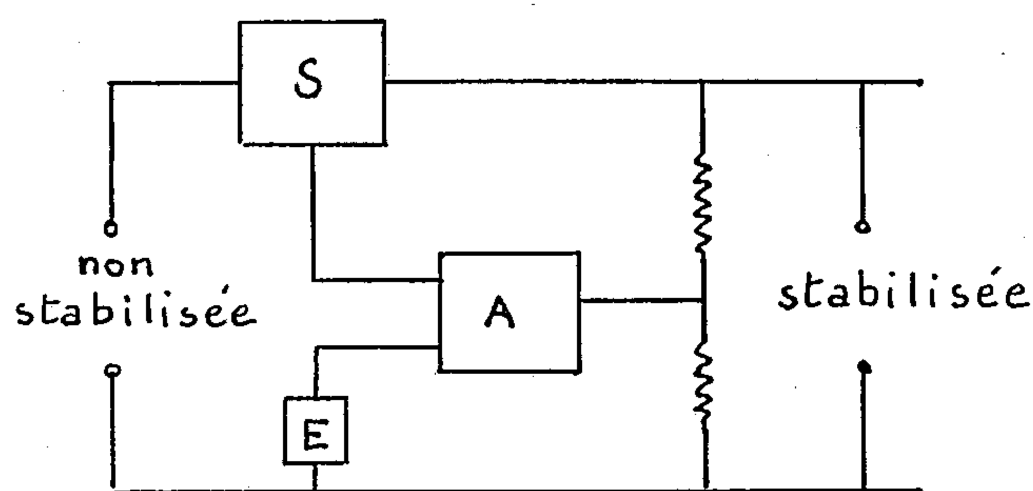


Fig. 1.

sens direct, en série avec la diode régulatrice. La chute de tension, pour un courant constant, variant d'environ — 1,8 mV/° C, on réalise ainsi une tension de référence à peu près indépendante de la température.

b. Amplificateur (*fig.* 2). — L'amplificateur est du type différentiel; il est constitué par deux transistors appariés utilisés dans un montage « émetteur à la masse ». Ce circuit a l'avantage d'être peu sensible aux variations de la température. Pour augmenter le gain en tension de l'amplificateur différentiel on lui demande de ne fournir qu'une puissance très réduite et il devient alors nécessaire de commander l'élément régulateur par l'intermédiaire d'un amplificateur de puissance. Ce dernier est constitué par deux transistors TR_2 et TR_3 en cascade, montés en « émetteur asservi ». L'élément de régulation est un transistor OC 16 (TR_1) monté aussi en « émetteur asservi ».

Pour respecter la polarisation des transistors PNP, il est nécessaire que le potentiel de l'émetteur du transistor de puissance TR_1 soit positif par rapport au potentiel de sa base; il faut donc que la tension du collecteur du transistor TR_5 soit négative et plus grande en valeur absolue. On ne peut donc pas alimenter l'étage d'entrée par la tension régulée, pratique courante dans les alimentations stabilisées à tubes à vide. La tension nécessaire est obtenue à l'aide d'un montage doubleur de tension à partir du transformateur d'alimentation. Cette tension est régulée au moyen de la diode régulatrice DR_2 placée entre les points A et B. Toutefois, R. D. Middlebrook [1] ayant montré qu'on pouvait diminuer la résistance

de sortie en reliant la diode DR_2 au point C, nous avons amélioré les qualités de l'alimentation en connectant la diode entre les points A et C.

Nous avons obtenu les résultats suivants pour la charge nominale de 800 mA et une tension de 6 V, qui conviennent pour l'alimentation

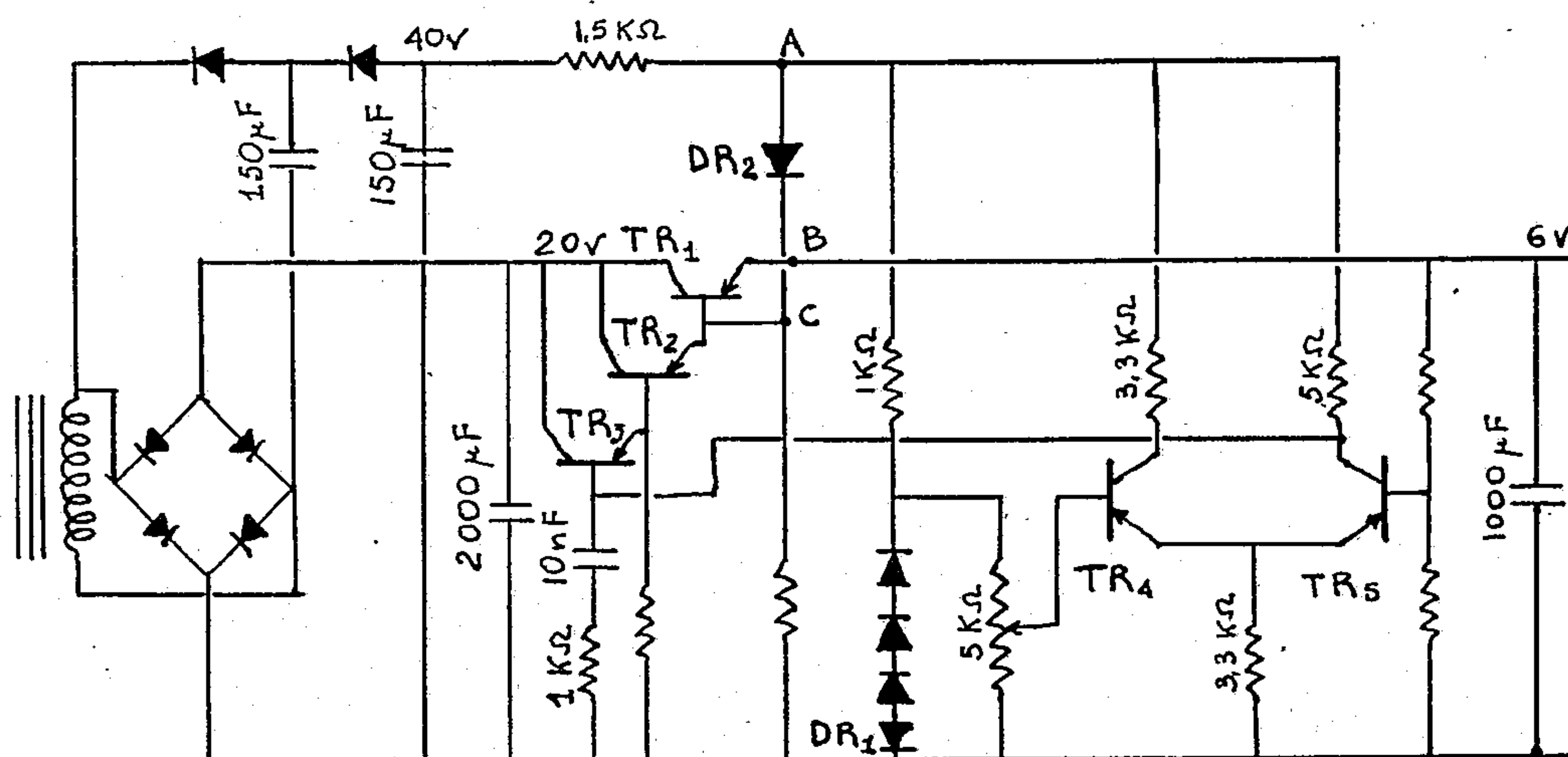


Fig. 2.

de la lampe éclairante de l'amplificateur galvanométrique décrit précédemment (²) :

Résistance de sortie : 0,003 Ω;

Fluctuation de la tension d'alimentation :

— pour une variation de — 15 % la tension de sortie change de — 3,6 mV;

— pour une variation de + 15 % la tension de sortie change de +2,8 mV.

La force électromotrice équivalente au bruit de fond dans la bande 2 Hz-100 kHz est d'environ 0,3 mV.

Lorsqu'on fait débiter brusquement 800 mA à l'alimentation, la chute de tension maximum est de 25 mV, 40 μs sont nécessaires pour que la tension reprenne sa valeur initiale.

Lorsqu'on coupe le courant de 800 mA brusquement, la variation maximum de tension est de 40 mV; la tension retournant à sa valeur initiale en 60 μs.

Entre 25 et 35° C le coefficient de température est d'environ 0,018 %.

Il est bien évident que moyennant des modifications convenables de certains éléments, le schéma que nous donnons ici permettrait de stabiliser

des alimentations de tensions et courants différents; nous donnerons sous peu les résultats obtenus pour une alimentation de 60 V, 15 A.

(*) Séance du 5 mai 1958.

(1) R. D. MIDDLEBROOCK, *Proc. Inst. Rad. Engrs.*, 45, 1957, p. 1502.

(2) M. SAUZADE, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 727.

(*Laboratoire d'Électronique et Radioélectricité, Fontenay-aux-Roses, Seine; Laboratoires de Recherches de la Régie Nationale des Usines Renault.*)

ÉLECTRONIQUE. — *Essai rapide des stabilisateurs électroniques de tension continue.* Note (*) de MM. **FRANTZ PERRIER** et **LOUIS D'AST**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Le laboratoire d'Optique Électronique de Toulouse utilise un grand nombre de stabilisateurs de tension de provenances diverses : les uns achetés, la plupart construits au laboratoire. Ils ont tous été étudiés par enregistrement graphique et nous reviendrons dans un autre article sur les résultats importants de cette étude. Mais nous avons aussi été conduits à mettre au point une méthode rapide d'essai, qui mette en évidence les points faibles de chaque stabilisateur, qui permette la mesure des fréquences de résonance, de l'instabilité, c'est-à-dire de la tendance plus ou moins grande à entrer en oscillation.

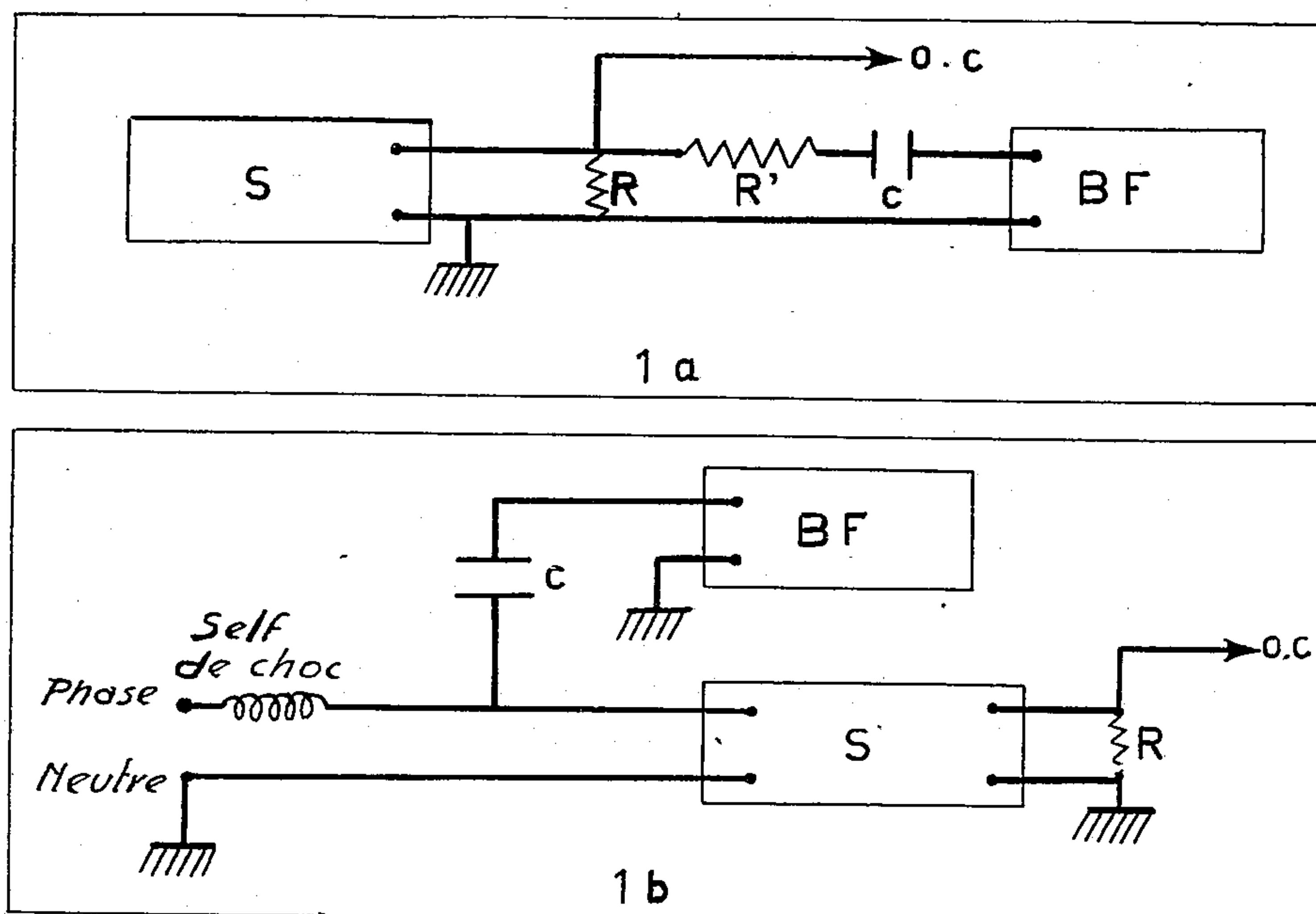
Dans chacun des essais le stabilisateur fonctionne dans ses conditions normales d'emploi, il débite dans une résistance R son courant nominal.

1. La figure 1 *a* schématise l'un des moyens employés. Le générateur de signaux sinusoïdaux envoie à travers un condensateur C et une résistance R' (bien plus grande que R) une *intensité* d'amplitude constante, dont on fait varier la fréquence.

On note à l'aide d'un voltmètre électronique ou d'un oscillographe (O. C.) la tension alternative aux bornes de la résistance R. L'oscillographe, moins précis que le voltmètre, a l'avantage d'indiquer par les déformations des courbes, les résonances sur les harmoniques. Il est d'ailleurs préférable de faire un essai préliminaire à l'aide d'un générateur de signaux carrés, de peur de laisser échapper une résonance trop aiguë ou à fréquence trop élevée. L'essai en signaux sinusoïdaux permet aussi de mesurer la bande passante ΔN à 3 dB, donc pour chaque fréquence de résonance N_0 de calculer, soit le coefficient de surtension $Q = N_0/\Delta N$, soit le coefficient d'amortissement $\alpha = (1/2)(\Delta N/N_0)$, c'est-à-dire le rapport de l'amortissement à l'amortissement critique.

Le stabilisateur est d'autant plus instable que Q est plus grand ou α plus petit. Cet essai doit succéder aux mesures usuelles de facteur de stabili-

sation ou de résistance de sortie; il n'a d'intérêt que pour des stabilisateurs de bonne qualité. Nous avons par exemple essayé certains stabilisateurs sans leur trouver de fréquence de résonance : cela résultait de leur résistance de sortie élevée et non du soin de leur construction.



Voici trois exemples de mesures :

	N_0 (kHz).	Q.	α.
I	18	9	1/18
	3 000	1,5	1/3
II	85	3	1/6
III	55	11	1/22
IV	40	8	1/16

I et II sont deux stabilisateurs commerciaux, le premier présente deux résonances. Les essais III et IV se rapportent à un stabilisateur décrit par M. J. Pardies ([1]). Nous avons modifié la valeur de la capacité aux bornes de sortie; elle était égale à 0,125 μF dans l'essai III et à 0,25 μF dans l'essai IV. On peut d'ailleurs exploiter davantage les mesures. Une étude du montage précédent, lorsque C varie, montre que ce stabilisateur est équivalent au condensateur C en parallèle avec une bobine de paramètres $L = 65 \mu H$, $r = 1{,}6\ \Omega$. La résistance r ainsi déterminée est d'ailleurs voisine de la résistance de sortie mesurée en continu. La figure 2 résume l'ensemble des mesures relatives à cet essai III.

2. La figure 1 *b* indique un moyen équivalent de conduire l'essai; le signal est injecté par le secteur. On retrouve les fréquences de résonance.

Cet essai est moins précis que le précédent, mais il renseigne sur la sensibilité du stabilisateur étudié aux perturbations véhiculées par le secteur; il permet d'expliquer certains modes anormaux de fonctionnement.

Lors de la mise au point d'un stabilisateur, une résonance malencontreuse sur l'émetteur local de la Radiodiffusion, avait amené des difficultés que l'on ne comprit pas immédiatement.

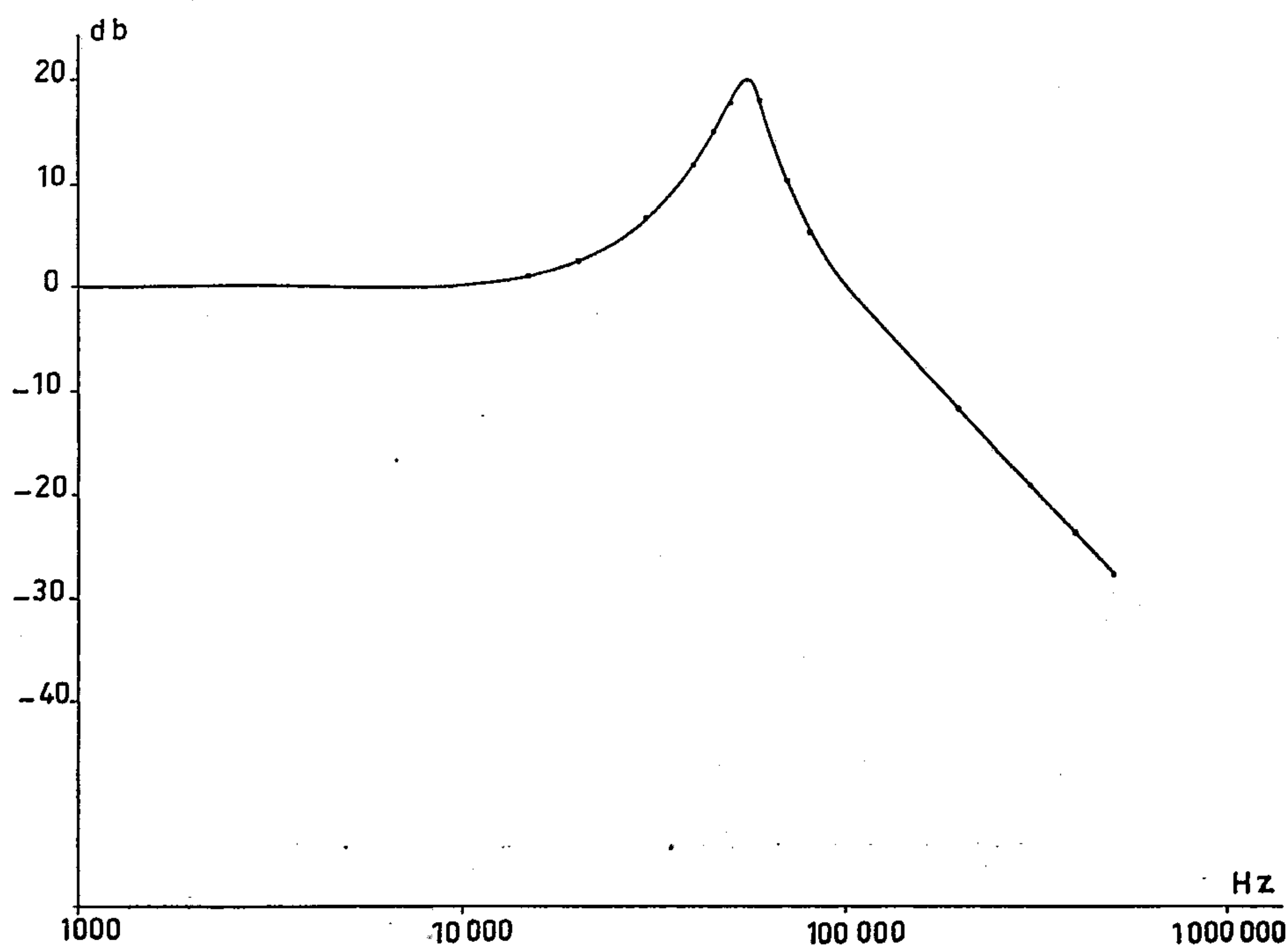


Fig. 2.

Conclusion. — Les essais précédents n'utilisent que du matériel usuel, ils n'exigent aucun démontage et donnent des résultats numériques d'interprétation facile. Ils indiquent les retouches à effectuer et en montrent immédiatement les effets.

(*) Séance du 12 mai 1958.

(1) *J. Phys. Rad.*, 18, 1957, p. 63 S.

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Spectre d'énergie d'un faisceau d'électrons de* 40 kV « *réfléchi* » *par un objet métallique.* Note (*) de MM. **Ferdinand Pradal** et **Robert Saporte**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Les spectres d'énergie des électrons réfléchis sur différentes cibles métalliques sont étudiés à l'aide d'un spectrographe magnétique. L'effet de l'état cristallin de la cible et l'apparition d'une perte lointaine dans le cas des faibles déviations, sont mis en évidence.

L'étude des spectres d'énergie des électrons rapides « réfléchis » par des objets métalliques a fait l'objet d'un nombre relativement restreint de travaux ([1]). Nous avons repris cette étude en l'étendant à l'analyse des pertes lointaines, ainsi qu'au cas des grandes déviations et en précisant l'influence de l'état cristallin de la cible.

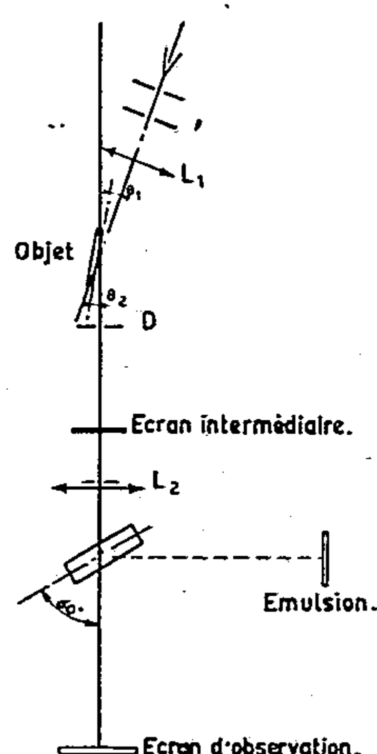


Fig. 1.

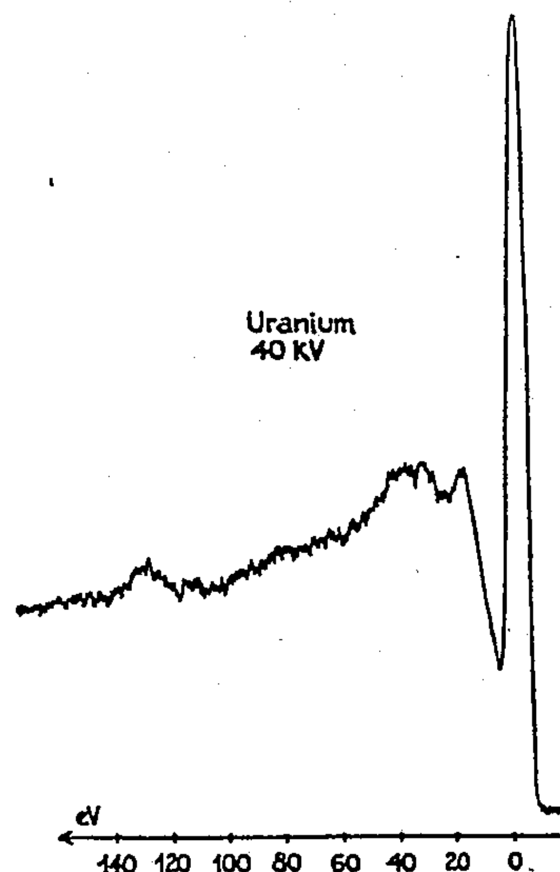


Fig. 2.

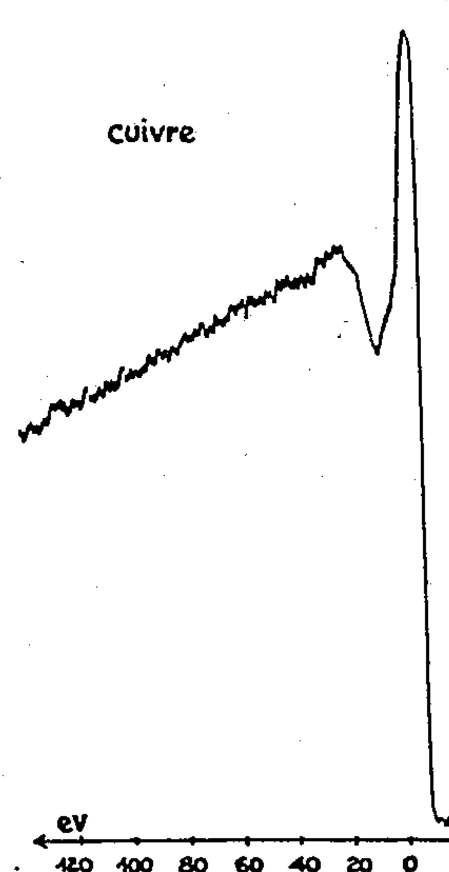


Fig. 3.

Le montage que nous avons utilisé est montré par la figure 1. Le diaphragme D, placé au-dessous du point d'impact du faisceau sur l'objet, sert d'ouverture d'entrée pour le spectrographe magnétique ([2]). Un second diaphragme, placé dans le plan de la lentille de focalisation L_2 limite à $1,5.10^{-3}$ rad environ l'ouverture du faisceau analysé. L'écran intermédiaire amovible permet l'observation des conditions de réflexion et, le cas échéant, des diagrammes de diffraction. En agissant sur l'inclinaison du système d'illumination et de l'objet nous pouvons sélectionner le pinceau donnant un point de diffraction, une portion d'anneau ou le fond continu.

1. Surfaces rayées : spectre de pseudo-réflexion. — Nous avons vérifié, avec des surfaces rayées, que nous obtenions des spectres de pseudo-réflexion semblables à ceux obtenus par transmission avec des films. Ceci peut présenter un intérêt pour des échantillons difficiles à obtenir sous forme de film ; c'est le cas de l'uranium, avec lequel nous avons obtenu le spectre montré par la figure 2, présentant des pertes lointaines intenses et séparées.

2. Surfaces polies. — L'objet, poli dans les conditions requises pour la microscopie électronique par réflexion, est nettoyé par pulvérisation cathodique dans l'appareil et chauffé à des températures mesurées de l'ordre de 250°, afin d'éviter la contamination.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

a. Faibles déviations ($\theta_1 + \theta_2 < 4°$). — *Échantillons à couche superficielle ordonnée :* Avec un bon monocristal, la plus grande partie de l'énergie réfléchie est concentrée dans les points de diffraction; l'intensité du fond continu est très faible. Le relevé microphotométrique du spectre donné par le point le plus proche du spot central est montré par la figure 4. Notons sa quasi-continuité, avec une perte d'énergie de l'ordre de 5 eV.

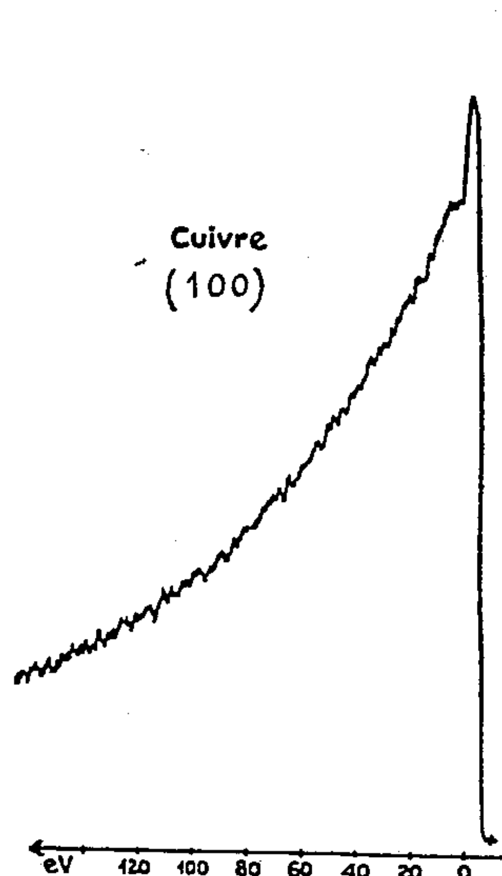


Fig. 4.

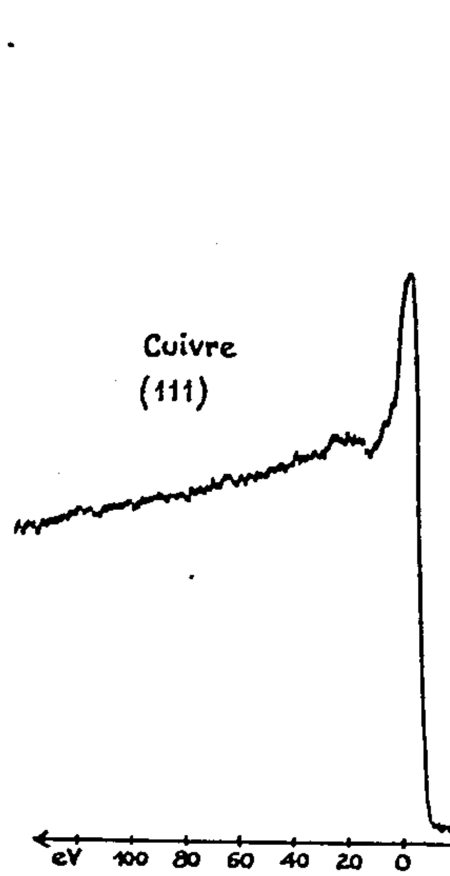


Fig. 5.

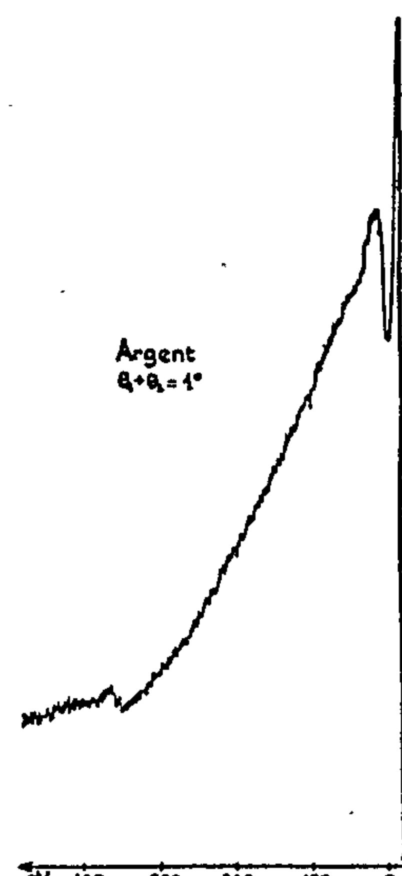


Fig. 6.

Avec des monocristaux moins parfaits, le fond continu est plus important et se superpose aux points. La figure 5 montre un spectre relevé dans ces conditions. Un spectre semblable est obtenu en analysant une portion d'anneau avec un échantillon polycristallin. Le fossé se creuse d'autant plus que le fond continu est plus intense.

En sélectionnant une portion de ce fond continu, on obtient le spectre classique de la figure 3.

Échantillons à couche superficielle non ordonnée : L'éclairement de l'écran intermédiaire présente un aspect sensiblement uniforme, on retrouve les spectres de la figure 3.

Remarque. — Pertes lointaines : Le spectrographe magnétique utilisé permet l'observation de spectres étendus, pouvant mettre en évidence des pertes supérieures à 1/50e de l'énergie du faisceau incident.

Pour tous les échantillons examinés (Cu, Ni, Ag, Pt, Pb, Al, Cr, Bi, U, MO, Mn) et pour toutes les tensions d'accélération utilisées (de 25 à 70 kV) on distingue une raie diffuse vers 360 eV paraissant souvent se

dédoubler (*fig.* 6). Cette perte présente les caractéristiques suivantes :

— Son intensité, très faible pour les métaux de numéro atomique peu élevé, augmente pour les métaux qui suivent dans la classification;

— Sa valeur est indépendante de l'énergie du faisceau incident, et paraît varier de quelques électronvolts avec la nature du métal, semblant diminuer pour les métaux lourds.

Des pertes de valeur comparable ont été observées en transmission ([3]). Il ne semble pas que celles que nous trouvons aient la même origine. Nous nous sommes assurés que le phénomène n'était pas dû à une couche de contamination. En effet :

— un diagramme de diffraction demeurait observable pendant plusieurs heures, prouvant l'état satisfaisant des surfaces observées;

— un échantillon de graphite donne une raie très peu intense; elle est au contraire bien visible avec un échantillon de platine chauffé à 800° et un objet de CuO porté à 450°.

b. Grandes déviations ($\theta_1 + \theta_2 > 4°$). — Les phénomènes signalés précédemment (diffraction et perte à 360 eV) ne sont plus observables lorsque $\theta_1 + \theta_2$ devient supérieur à 4°; nous avons fait des expériences jusqu'à $\theta_1 + \theta_2 = 40°$.

Les spectres sont dans tous les cas du type montré par la figure 3.

(*) Séance du 12 mai 1958.

([1]) *Voir* par exemple : W. KLEINN, *Optik*, 2, 1954, p. 226-243.

([2]) *Voir* FERT et PRADAL, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 54.

([3]) J. HILLIER et BAKER, *J. Appl. Phys.*, septembre 1944.

SPECTROSCOPIE. — *Extension du système de bandes de Schumann-Runge de la molécule d'oxygène dans l'ultraviolet proche, en absorption et en émission.* Note (*) de MM. **DENIS RAKOTOARIJIMY, SCHAME WENIGER** et **HENRI GRENAT**, présentée par M. André Danjon.

Le système de bandes de Schumann-Runge de la molécule d'oxygène a été étudié à l'aide d'une décharge haute fréquence, tant en absorption qu'en émission. On a identifié 8 nouvelles bandes en absorption entre 1980 et 2 270 Å et 28 nouvelles bandes en émission, entre 2 100 et 3 800 Å.

Parmi les transitions électroniques de la molécule d'oxygène, l'une d'elles, $X^3\Sigma_g^- - B^3\Sigma_u^-$, a été particulièrement étudiée. Les niveaux de vibration des états électroniques, inférieur et supérieur, ont pu être excités jusqu'à la limite de dissociation ([1]), ([2]). Toutefois, les données obtenues jusqu'ici étaient fragmentaires et ne correspondaient qu'à des domaines spectraux limités. Nous nous sommes proposé, en raison de l'importance

possible de ce système, tant en géophysique qu'en astrophysique, de reprendre systématiquement son étude en absorption et en émission. L'absorption a pu être observée de 1980 à 2 280 Å et l'émission de 2100 à 6 000 Å.

Le dispositif expérimental décrit ici est assez différent de ceux utilisés par les autres auteurs. Nous avons excité un courant d'oxygène commercial, sous pression atmosphérique, par une décharge haute fréquence. Pour obtenir le spectre d'émission, on formait l'image de la luminosité sur la fente du spectrographe. Pour étudier l'absorption, on faisait passer, à travers la décharge, un faisceau de lumière provenant d'un tube à hydrogène, modèle Chalonge. L'image du capillaire du tube à hydrogène était projetée sur la fente du spectrographe. Pour augmenter l'intensité de l'absorption, on isole le maximum de la décharge à l'aide d'un secteur tournant.

Les spectres d'absorption et d'émission ont été photographiés à l'aide d'un spectrographe Hilger E 1, à optique de quartz, donnant une dispersion de 4 Å/mm environ vers 2 000 Å. Quelques spectres d'absorption ont été obtenus à l'aide d'un spectrographe Huet UV 120. La dispersion, dans ce cas, était de 2 Å/mm environ vers 2150 Å. Nous avons pu mesurer ainsi huit nouvelles bandes en absorption. Les longueurs d'onde de leurs origines figurent dans le tableau I, où elles sont soulignées.

TABLEAU I.

Longueurs d'onde des origines des bandes en absorption.

v''. v'...	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
2..........	–	2020,7 F R	**1998,6** R	**1977,5** R	**1958,1** R	–	–
3..........,	–	2084,3 F R	2060,2 F R	2037,7 F R	2017,1 F R	**1999,0** R	**1982,0** R
4..........	2178,7 G R	2150,9 G F	2125,2 F R	2101,4 F R	2079,4 F R	**2059,5** R	–
5..........	2250,4 G R	2220,8 G R	2193,5 G R	**2168,1** R	**2144,7** R	–	–

F, Futchbauer et Holm ([3]); G, Garton et Feast ([4]); R, auteurs.

L'arrêt des bandes à $v' = 8$, dans la progression $v'' = 2$, est dû, vraisemblablement, à la limitation instrumentale (1980 Å).

En émission, nous avons mesuré 28 nouvelles bandes. Cinq autres sont probables. Les longueurs d'onde de leurs origines figurent dans le tableau II, où elles sont en caractères gras.

On voit que, tant en émission qu'en absorption, ce système est largement étendu vers de plus grandes valeurs de v'. En réalité, dans nos expériences,

nous avons superposition de l'émission et de l'absorption. Les bandes à $v'' > 6$ et la bande (3,5), signalées par W. R. S. Garton et M. W. Feast, ne sont pas observées ici, probablement parce qu'elles sont plus intenses en émission. Il est remarquable que, quelle que soit la durée d'exposition et malgré la sensibilisation des plaques au salicylate de sodium, il n'ait pas été possible d'observer l'émission au-delà de 2110 Å. C'est-à-dire qu'on n'observe pas de bandes d'émission à $v' > 7$ dans la progression $v'' = 4$, à $v' > 5$ dans la progression $v'' = 3$ et à $v' > 4$ dans la progression $v'' = 2$. Nous nous proposons de discuter ultérieurement ce résultat.

Les mesures faites à plus grande dispersion ont permis de calculer les valeurs de B′ et B″. Elles sont en bon accord avec celles données par Brix et Herzberg [1] pour B′ et celles tirées de la formule $B_v = 1{,}446 - 0{,}016\,(v + 1/2)$ pour B″.

TABLEAU II.

Longueurs d'onde des origines des bandes en émission.

v''. v'...	0.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
4	–	–	–	–	**2178,6** R	**2151,0** R	**2125,2** R	**2101,3** R	**2079,2** R
5	–	–	–	**2282,1** R	**2250,4** R	**2220,9** R	**2193,5** R	**2168,0** R	**2144,5** R
6	–	–	**2396,0** R	**2359,7** R	**2325,9** R	**2294,3** R	**2265,0** R	–	–
7	–	**2521,9** R	2480,3 R F	**2441,4** R	**2405,1** R	**2371,4** R	–	–	–
8	**2661,8** R?	2613,9 R F	2569,2 R F	**2527,5** R	**2488,7** R	–	–	–	–
9	**2763,0** R?	2711,4 R F	2663,4 R F	**2618,6** R	–	–	–	–	–
10	2869,7 R F	2814,2 R F	**2762,4** R?	–	–	–	–	–	–
11	2983,4 L F	2923,4 F	**2867,6** R?	–	–	–	–	–	–
12	3104,3 L R	3039,3 R F	**2979,0** R?	–	–	–	–	–	–
13	3232,9 L R	**3162,5** R	–	–	–	–	–	–	–
14	3370,1 L R	**3293,7** R	**3223,0** R	–	–	–	–	–	–
15	3516,6 L R	**3433,4** R	3356,8 L R	–	–	–	–	–	–
16	3673,2 L R	3583,0 R L	3500,0 L R	–	–	–	–	–	–
17	3841,1 L R	3742,2 L R	**3651,2** R	–	–	–	–	–	–

F, Feast [5]; L, Lochte-Holtgreven el Dieke [6]; R, auteurs.

L'identification de ces nouvelles bandes est difficile. Si, vers 3 000 Å, les têtes des bandes et la structure de rotation sont bien visibles, il n'en est plus de même aux deux extrémités du domaine spectral observé. En effet, dans ces régions, en raison de l'extension des progressions $v'' =$ Cte, il y a une superposition importante de bandes dont les têtes sont voisines. En raison de la température élevée de rotation, les têtes sont pratiquement invisibles et il serait donc illusoire de les rechercher, en absorption, au-dessous de 2 550 Å, à température assez élevée. Ce point peut être important en ce qui concerne l'identification de ces bandes dans le spectre solaire, par exemple.

(*) Séance du 12 mai 1958.

(1) P. Brix et G. Herzberg, *Canad. J. Phys.*, 32, 1954, p. 110.
(2) R. Herman et S. Weniger, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 159.
(3) C. Futchbauer et E. Holm, *Physik. Z.*, 26, 1925, p. 345.
(4) W. R. S. Garton et M. W. Feast, *Nature*, 165, 1950, p. 281.
(5) M. W. Feast, *Proc. Phys. Soc.*, A 63, 1950, p. 549.
(6) W. Lochte-Holtgreven et G. H. Dieke, *Ann. Physik*, 3, 1929, p. 937.

RADIOACTIVITÉ. — *Amélioration possible des masques et filtres protecteurs contre les poussières radioactives.* Note (*) de M. **Pierre-Octave Robert**, présentée par M. Francis Perrin.

Pour les meilleurs filtres, et dans le cas d'une atmosphère très contaminée, la masse retenue par les alvéoles pulmonaires en 8 h représente 80 fois la prise maximum admissible moyenne pour la durée d'une vie. Ces filtres modifiés par l'emploi de deux ou trois couches et l'adaptation à une perte de charge normale pourraient être utilisés durant des dizaines de jours avant que la prise maximum ait été atteinte.

Généralités. — Il faut qu'au total on n'ait pas inhalé une masse de radio-éléments égale à la moyenne des prises maximum admissibles évaluées en milligrammes, M. P. I. (mg), correspondant aux radionuclides pratiquement dangereux.

A. Principe. — On inhale en moyenne *en* 8 h dans une usine 10 mg *de poussière.* Le filtre laisse passer un pourcentage de poussières reçues qui est la pénétration, « Pé », telle que $\text{Pé} = 1 - \eta_{\text{moy}}$, si η_{moy} est le rendement moyen du filtre, moyenne des rendements pour les différentes dimensions de la granulométrie.

En 8 h, l'organisme aura inhalé une masse de poussières de

$$10.\text{Pé} = 10.(1 - \eta_{\text{moy}})\text{ mg}.$$

Si η_r est le pourcentage des radionuclides dangereux figurant dans les

poussières, la masse dangereuse inhalée sera

$$10.\text{Pé}.\eta_r = 10(1-\eta_{\text{moy}}).\eta_r \text{ mg}.$$

Il sera pour le moins nécessaire que

$$\boxed{10(1-\eta_{\text{moy}})\,\eta_r < \text{M. P. I. (mg) moyen.}}$$

Le pourcentage moyen, η_r, est variable; il est souvent très faible. C'est le cas des conditions normales de travail dans les Centrales et Centres nucléaires, et les conditions dans lesquelles on rencontre les dangers dont nous allons parler ne sont pas du tout les conditions de travail dans ces Centres.

Dans le cas d'accidents de piles, il n'est pas question de laisser longtemps le personnel sur les lieux contaminés; normalement on prévoit d'utiliser pendant ce laps de temps réduit des « appareils en circuit fermé ». Il est cependant possible de faire des masques à filtres d'une conception particulière, que nous allons présenter, qui permettent de rester très longtemps sur les lieux, et qui seraient utilisables en cas de bombardements atomiques et surtout de traversée ou d'évacuation d'une zone atomisée qui nécessite des séjours beaucoup plus prolongés (plusieurs heures dans le cas de l'évacuation de la zone contaminée par une bombe A et *a fortiori* H, éclatant au sol).

Dans tous les cas, ces masques permettent d'équiper un personnel plus important et à moindre frais.

B. Comparaison entre la masse qui traverse les meilleurs filtres en 8h et les M. P. I. (mg) et leur valeur moyenne. — *a. Filtre rose Schneider-Poelman.* — 1° D'après le rapport C. E. A. n° 77, *le rendement moyen de ce papier mesuré à l'aérosol de bleu de méthylène* (diamètre moyen des particules : 0,3 μ; pollution : 0,3 g/m²) *est de l'ordre de* 0,995.

Dans ces conditions, il passera à travers le filtre en 8 h une masse de $10 \text{ mg}.5/1000 = 5.10^{-2}$ mg.

Si l'on se reporte à notre Note parue au *Journal de Physique et le Radium* de de décembre 1957, supplément au n° 12, page 155 A, relative aux *Prises maximum tolérables (M. P. I.) en milligrammes et en microcuries pour les radionuclides dangereux dans l'Industrie Nucléaire et pour une exposition unique* on constate que, sur les 25 radionuclides étudiés et dans le *cas* I *de l'inhalation d'une matière soluble :*

pour le 12e, ^{95}Zr + ^{95}Nb, 5.10^{-2} mg représentent 200 fois la M. P. I.;
pour le 3e, ^{89}Sr, 5.10^{-2} mg représentent 31000 fois la M. P. I.

On peut objecter que la matière radioactive ne sera pas constituée d'un seul élément. Une étude que nous avons faite des radionuclides pratiquement dangereux et aussi les plus fréquents, montre que ceux-ci se situent dans les 12 premiers. Il en résulte qu'on peut adopter comme *M. P. I.* (mg) *moyenne :* $2,5.10^{-5}$ mg, relative à ^{90}Sr + ^{90}Y et conclure :

En atmosphère très contaminée, la masse que laisse passer le masque utilisant le papier rose Schneider-Poelman représente 2000 *fois la M. P. I.* (mg) *moyenne.*

Dans le cas IV *de l'inhalation de matière radioactive insoluble, poumon organe critique,* les valeurs des M. P. I. (mg) sont encore plus groupées aux environs de $2,5.10^{-5}$ mg et *la conclusion demeure la même.*

2° *Pour l'aérosol rouge organol* (diamètre moyen des particules : 0,2 μ), le rendement est de 0,986 et la pénétration de 14/1000. En conséquence tous les résultats sont multipliés par 2,8 et par suite la masse que le masque laisse passer dans les mêmes conditions est 5 600 *fois la M. P. I.* (mg) *moyenne.*

Nous reconnaissons que nous semblons nous être placés dans la zone des diamètres où le rendement est minimum et où par conséquent la pénétration est maximum, mais il faut préciser que le chiffre 0,995 est le rendement *moyen* de ce papier donné par le rapport n° 77 du C. E. A.

Il convient de faire intervenir aussi la *rétention par le nez* qui arrête les poussières de diamètre supérieur à 10 μ, et surtout la *rétention par les alvéoles pulmonaires.*

Davies donne le pourcentage des particules respirées qui se déposent dans les alvéoles des poumons :

Diamètres (μ)	10	5	2 à 1,5	0,3	0,1
Rétention (%)........	10	20	50 à 60	20	50

Il conviendra d'adopter une rétention moyenne des alvéoles pulmonaires de 20 %.

Nous en déduirons qu'en atmosphère très contaminée la masse retenue par les alvéoles pulmonaires en 8 h, *en employant le filtre rose, est en moyenne de* 400 *fois la prise maximum admissible moyenne.*

b. Filtres anglais (H. E. A. F. 6 699 et papier de fibre de verre). — Le rendement de ces filtres fourni par la Note C. E. A. n° 177 est aussi bien pour le bleu de méthylène que pour le rouge organol de 0,999, ce qui donne une pénétration de seulement 1/1000.

Nous en déduisons que, pour les filtres anglais, et en atmosphère très contaminée, la masse retenue par les alvéoles en 8 h *est de* 80 *fois la M. P. I.* (mg) *moyenne.*

En conclusion, en atmosphère très contaminée, aucun masque parmi les meilleurs n'est susceptible d'assurer la protection contre les poussières atomiques.

Filtres a couches multiples. — *Filtres anglais.* — Ainsi qu'il ressort des courbes de la Note C. E. A. n° 177, (*fig.* 13) les filtres anglais ont une perte de charge un peu supérieure à la moitié de celle de filtres « roses », et l'on peut, sans difficulté, *mettre l'un derrière l'autre deux filtres anglais* (avec une dépression d'aspiration du même ordre que celle des filtres roses), ce qui nous donnera une *pénétration de seulement* 1/1 000 000.

Avec le filtre anglais à deux couches, la *masse retenue par les alvéoles pulmonaires* sera de $0,2.10^{-5}$ mg.

Il en résulte qu'avec le filtre anglais à deux couches, la M. P. I. (mg) serait atteinte en 12,5 *jours de* 8 *heures.*

Filtres roses Schneider-Poelman. — Le nouveau masque réalisé par le Commissariat à l'Énergie atomique et décrit dans le rapport C. E. A. n° 77 présente des qualités de perte de charge qui permettent une excellente utilisation des filtres français à couches multiples.

Dans ce masque, la surface développée est portée à 2,5 m², ce qui a l'avantage de procurer une perte de charge de seulement 1 mm. Si l'on tient à conserver le même poids, on envisagera par exemple *deux couches* de surface développée 1,25 m², ce qui donnera une *perte de charge de* 4 *mm.* La pénétration sera de $2,5.10^{-5}$, et la masse qui traversera en 8 h sera de $2,5.10^{-4}$ mg, encore trop forte.

Avec trois couches et une augmentation de poids de 50 %, *on aura une perte de charge de* 6 *mm et la M. P. I. (mg) à ne pas dépasser sera atteinte en* 100 *jours de* 8 *h.*

En conclusion une mise au point des filtres à couches multiples paraît désirable; le même principe de filtres à couches multiples pourrait s'appliquer de façon particulièrement importante pour les abris collectifs prévus pour le cas de bombardements atomiques.

(*) Séance du 12 mai 1958.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence inhibitrice des traces de vapeur d'eau et de corps hydrogénés sur la combustion du carbone.* Note (*) de MM. **Georges Hoynant, François Collart, Xavier Duval** et **Maurice Letort**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des traces de vapeur d'eau (de 10^{-7} à 10^{-3} en volume) ou de composés hydrogénés dans l'air comburant, diminuent la vitesse de combustion du graphite dans des proportions importantes. Cet effet constitue vraisemblablement une cause de la mauvaise reproductibilité souvent dénoncée des mesures de vitesse de cette réaction.

Des recherches de ce laboratoire sur la combustion du carbone en atmosphère très raréfiée de O_2 [X. Duval (1); L. Bonnetain (2)] et de CO_2 [F. Boulangier (3)] ont révélé que des traces de composés hydrogénés volatils peuvent ralentir fortement cette réaction. Il était important de rechercher si ce phénomène se manifeste également dans les conditions plus habituelles de la combustion dans l'air à la pression ordinaire.

La méthode a été décrite (4), (5) : de l'air à pression ordinaire traverse à débit constant un mince lit de grains calibrés de graphite de haute pureté maintenu à température fixe; les teneurs (de l'ordre de 0,1 % en volume)

en CO et CO_2 de l'air sortant sont mesurées de façon continue par absorption dans l'infrarouge.

Dans les présentes expériences, l'air comburant a été soumis à une purification extrêmement poussée. CO_2 est fixé par l'amiante sodé (ascarite) et la majeure partie de l'humidité par le perchlorate de magnésium granulé (anhydrone). Mais l'air du laboratoire contient toujours des traces de gaz insensibles à ces réactifs, notamment CO, H_2 et des hydrocarbures; leur concentration est très variable, mais nous ne l'avons jamais trouvée inférieure à quelques millionièmes. Ces impuretés sont intégralement oxydées (en CO_2 et H_2O) sur amiante palladié à 600° C, puis l'air traverse successivement à raison de 10 l/h deux longs pièges en serpentin (correspondant chacun à 4 m de tube de 12 mm de diamètre) remplis de billes de verre et plongés dans l'oxygène liquide. Nous appelons « air pur » l'air ainsi traité. Compte tenu de la circulation du gaz on ne peut pas attendre que la fraction molaire de H_2O dans cet air tombe à sa valeur d'équilibre pour la température des pièges (10^{-23}). Néanmoins, les impuretés qui peuvent subsister sont sans influence dans nos expériences, les tentatives pour améliorer encore la pureté de l'air en augmentant la longueur des pièges n'entraînant plus aucun effet sur celles-ci. Par contre, la suppression de ces pièges entraîne l'inhibition de la combustion. Tout l'appareil depuis le four à amiante palladié jusqu'au tube en silice où s'effectue la combustion du graphite est en verrerie soudée, sans rodage ni robinet, la graisse à vide ayant un effet inhibiteur malgré sa tension de vapeur minime.

L'air pur peut être chargé à volonté de minimes quantités connues de gaz étrangers au moyen d'une fuite capillaire alimentée sous pression réglable (ou mise en dépression lorsqu'on opère sans inhibition). Lorsque le graphite brûle dans l'air pur à une vitesse sensiblement stationnaire, l'addition de vapeur d'eau ou de H_2 provoque une chute quasi-immédiate des vitesses de formation de CO et de CO_2 (*fig.* 1). Dès qu'on supprime l'inhibiteur ces vitesses reprennent rapidement mais progressivement leurs valeurs normales (tracé supérieur des courbes de la figure 1), compte tenu du fait que ces dernières évoluent lentement pendant tout le cours de la combustion [5]. La figure 1 qui représente deux expériences successives met en évidence la *réversibilité* du phénomène. De telles expériences peuvent être répétées autant de fois qu'on veut, le résultat restant qualitativement identique.

Nous appelons « rapport d'inhibition » (RI) le quotient de la vitesse de réaction en air pur à la vitesse de réaction, toutes conditions égales de par ailleurs, dans l'air chargé d'inhibiteur; ce rapport peut être mesuré pour la formation de CO (RI_{CO}), de CO_2 (RI_{CO_2}) et pour la vitesse globale (RI total). Il est fonction de nombreux paramètres; souvent plus fort pour CO que pour CO_2, il peut atteindre 6 dans des cas extrêmes. Ce phéno-

mène a été étudié en particulier pour des graphites de type Acheson. Leur vitesse de combustion est quasiment stationnaire lorsque la masse brûlée varie entre 10 et 30 % de l'échantillon; c'est dans cet intervalle où l'effet d'inhibition est le plus facile à étudier que celui-ci est à la fois le plus net et le plus réversible.

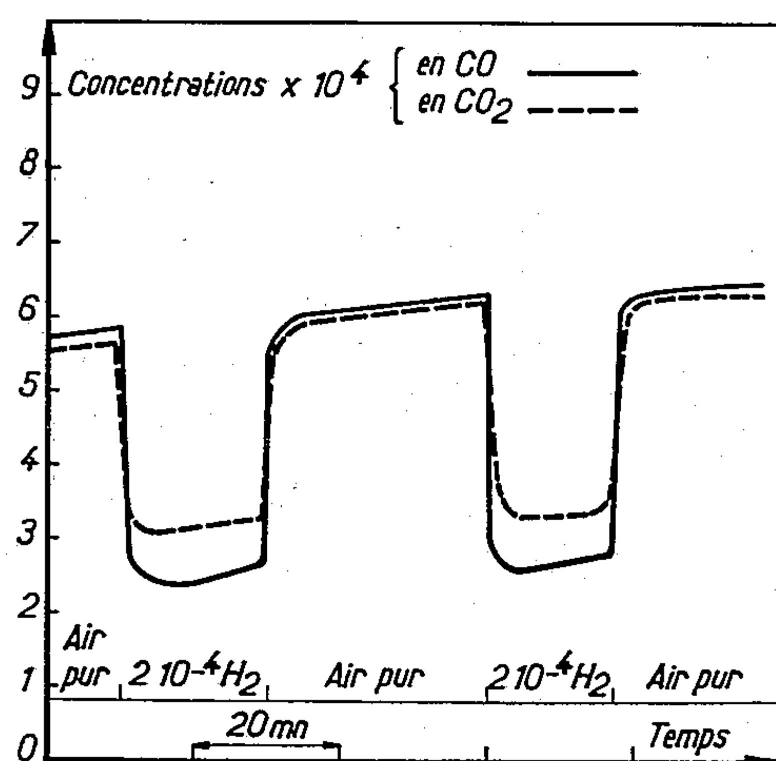


Fig. 1.

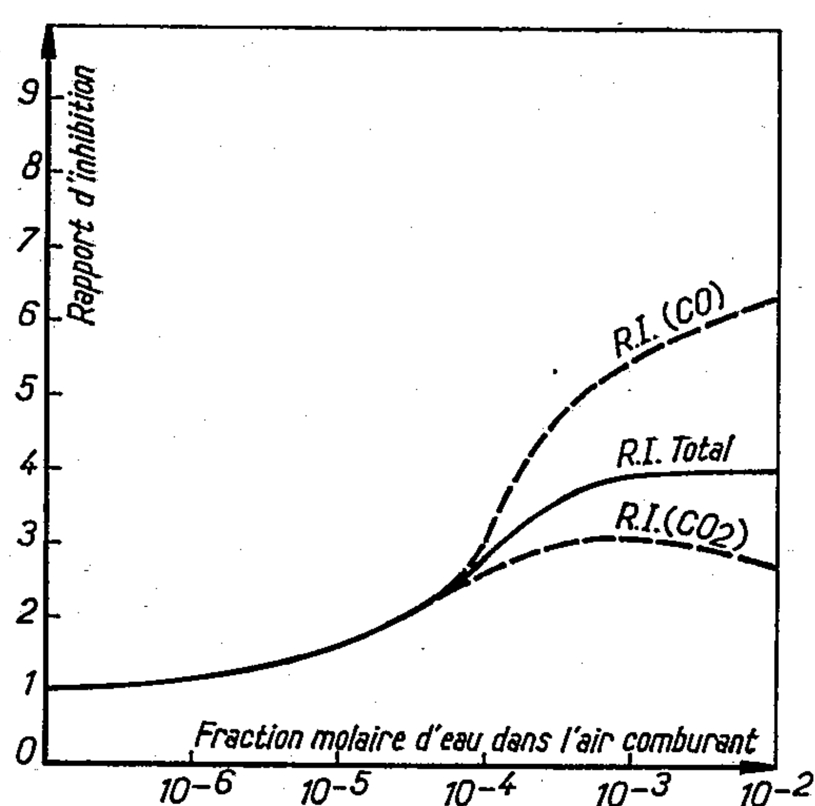


Fig. 2.

L'influence de la température sur le mécanisme est illustrée par les valeurs de la fraction molaire de H_2O ou de H_2 nécessaires pour entraîner un rapport d'inhibition (pour CO) de 2 sur un graphite pur pour spectroscopie (échantillon NC de granulométrie 30-60 ASTM) :

Fraction molaire de.....	H_2O.	H_2.
590°C........................	3.10^{-5}	$135 \ .10^{-5}$
671°C........................	2.10^{-5}	$2,6.10^{-5}$

Ces exemples caractéristiques montrent qu'à 590° C, H_2O est un inhibiteur beaucoup plus puissant que H_2 et que son efficacité varie peu avec la température.

La quasi-équivalence d'efficacité de H_2O et de H_2 à 671° C est due à ce que les traces de H_2 de l'air comburant se transforment en H_2O dans le four en silice ainsi qu'on l'a vérifié; il semble donc qu'elles n'interviennent comme inhibiteur que dans la mesure où elles subissent cette transformation. Cette interprétation est recoupée par l'observation que 1 vol de CH_4 agit comme 2 vol de H_2. Ceci ne permet cependant pas de décider si H_2 et CH_4 ont une influence inhibitrice propre qui serait largement masquée par celle de H_2O.

Pour le même échantillon de graphite (NC 30-60), la figure 2 donne le rapport d'inhibition en fonction de la fraction molaire de H_2O dans l'air

comburant. Pour les valeurs inférieures à 10^{-4} environ l'inhibition affecte de la même façon la formation de CO et de CO_2. Pour 10^{-3}, l'inhibition de la réaction globale (RI total) atteint sa valeur limite. Pour des teneurs plus élevées, on voit que l'inhibition de la formation de CO (RI_{CO}) continue à croître alors que l'inhibition de formation de CO_2 (RI_{CO_2}) diminue; il est vraisemblable que ces variations en sens inverse traduisent l'effet bien connu des traces de H_2O sur la cinétique de combustion de CO en phase gazeuse.

Ces résultats (que nous nous employons à développer) montrent l'extrême sensibilité de la vitesse de combustion du graphite aux traces de corps hydrogénés et particulièrement de l'eau. Dans les expériences analogues effectuées à la pression ordinaire, il ne semble pas qu'on ait jamais étudié cette cinétique avec un gaz comburant de pureté aussi sévèrement contrôlée. Il est donc loisible de penser que ce phénomène explique, au moins pour une part, l'irréproductibilité souvent dénoncée des mesures de la vitesse de cette réaction et de la composition des produits formés.

(*) Séance du 12 mai 1958.

(1) X. Duval, *Thèse*, Nancy, 1954; *Ann. Chim.*, 10, 1955, p. 903.

(2) L. Bonnetain, *Thèse*, Nancy, 1958 (sous presse).

(3) F. Boulangier, *Thèse*, Nancy, 1956; F. Boulangier, X. Duval et M. Letort, *IIIrd Conference on Carbon*, University of Buffalo, 1957 (sous presse).

(4) M. Letort et coll., *J. Chim. phys.*, 47, 1950, p. 548; R. Magrone, *Thèse*, Nancy, 1954.

(5) M. Letort et R. Magrone, *Chem. Eng. Sc.*, 2, 1953, p. 233.

MAGNÉTOCHIMIE. — *Rotation magnétique des halogènes dans les alcanes halogénés.* Note (*) de MM. **Daniel Voigt** et **Fernand Gallais**, transmise par M. Paul Pascal.

La révision et l'extension des mesures relatives aux alcanes halogénés permettent d'attribuer à chaque halogène, dans ce groupe, un module pratiquement constant. Ce module paraît subir une légère dépréciation lorsque plusieurs halogènes s'accumulent sur un même carbone, en complète analogie avec ce qui s'observe dans le domaine du magnétisme et pour la réfraction moléculaire.

Les mesures d'effet Faraday qui portent sur les alcanes halogénés normaux sont en nombre restreint. On relève, sur la table de constantes publiée par de Malleman (1) quatre chlorures, quatre bromures et quatre iodures pour la plupart étudiés par Perkin en 1884 (2) et qui sont les halogénures de méthyle, d'éthyle, de propyle et d'octyle (certaines constantes étant calculées pour le produit liquide, à partir de mesures sur la vapeur).

Plusieurs de ces constantes paraissent légèrement aberrantes, car si l'on tient compte de la valeur de l'incrément habituel d'un CH_2 ($7,3.10^{-5}$ rad.),

elles ne se placent pas normalement dans leur série, compte tenu du nombre d'atomes de carbone des molécules correspondantes.

Il est donc assez difficile de calculer avec une précision suffisante la contribution des halogènes à la rotation moléculaire de ces composés. C'est pourquoi il nous a paru utile d'accroître le nombre des dérivés étudiés dans cette série tout en répétant certaines des mesures déjà publiées.

Notre travail porte sur des échantillons commerciaux d'origines diverses. Chaque produit a été soumis à plusieurs distillations sur CO_3K_2 anhydre (et si nécessaire sur SO_3K_2) et ses constantes physiques habituelles ont été mesurées pour en vérifier la pureté.

Le tableau ci-après résume nos résultats qui ont été obtenus dans des conditions déjà décrites ([3]) : t est la température des mesures, D_4^t la densité. Les rotations sont données pour la radiation jaune du mercure ($\lambda = 0{,}578\,\mu$), ρ, $[\rho]$, $[\rho]_M$ désignant les constantes de Verdet, les constantes spécifiques et les constantes moléculaires. Ces dernières sont indiquées en minutes et en radians pour permettre la comparaison avec d'autres publications. Enfin $[\rho]_x$ est la rotation atomique de l'halogène combiné, telle qu'on l'obtient en retranchant la contribution des radicaux hydrocarbonés ($[\rho]_C = 3{,}7$, $[\rho]_H = 1{,}8.10^{-5}$ rad) présents dans chaque molécule, tandis que $[\Omega]_M$ désigne la rotativité, produit de la rotation moléculaire par le facteur $9n/(n^2+2)^2$.

Pour les composés qui ont déjà fait l'objet de mesures, nous avons signalé par un astérisque les constantes publiées antérieurement.

On voit que les moyennes calculées pour les modules atomiques de chacun des halogènes correspondent à des résultats assez homogènes. Ce module moyen convient en général au calcul des constantes moléculaires non seulement des dérivés monohalogénés, mais aussi des dérivés polyhalogénés, à condition qu'il n'y ait pas plus d'un atome halogène lié à un même atome de carbone.

	$[\rho]_M$ calculé.	$[\rho]_M$ mesuré.
ClH_2C-CH_2Cl..........	$7{,}4 + 7{,}2 + (2 \times 12{,}2) = 39{,}0.10^{-5}$ rad	$39{,}2.10^{-5}$ rad
$ClH_2C-CHCl-CH_2Cl$..	$11{,}1 + 9{,}0 + (3 \times 12{,}2) = 56{,}7$	56,6
BrH_2C-CH_2Br..........	$7{,}4 + 7{,}2 + (2 \times 25{,}7) = 66{,}0$	69,5
$BrH_2C-CH_2-CH_2Br$....	$11{,}1 + 10{,}8 + (2 \times 25{,}7) = 73{,}3$	74

Par contre, lorsque plusieurs halogènes sont fixés sur le même atome de carbone, l'emploi de ces modules semble moins satisfaisant. Pour le chlore, l'incrément moyen est alors un peu plus faible et paraît décroître quand le nombre d'atomes Cl fixés sur un même carbone augmente.

En effet pour	CCl_4..............	$[\rho]_M = 47{,}7.10^{-5}$ rad,	on trouve	$[\rho]_{Cl} = 11{,}0.10^{-5}$ rad
»	$CHCl_3$.............	39,7	»	11,4
»	CH_3CCl_3...........	48,2	»	11,8
»	CH_2Cl_2............	30,9	»	11,8
»	CH_3CHCl_2.........	38,2	»	11,8
»	$CH_3CCl_2CH_3$........	45,4	»	11,8

	t (°C).	D_4^t.	ρ (mn).	$[\rho]$ (mn).	$10^2[\rho]_M$ (mn).	$10^5[\rho]_M$ (rad).	$10^5[\rho]_x$ (rad).	n^t.	$10^5[\Omega]_M$ (rad).
				Chloroalcanes.					
$ClCH_3$ ..... (*)	–	–	–	–	–	21,3	12,2	–	17,4
ClC_2H_5 ..... (*)	–	–	–	–	–	28,6	12,2	–	23,3
ClC_3H_7 .... (*)	–	–	–	–	–	(35,3)	–	–	28,2
ClC_3H_7	20,0	0,8914	0,01400	0,01569	123,3	35,9	12,2	1,3886	28,8
ClC_4H_9	20,0	0,8863	0,01418	0,01600	148,1	43,1	12,1	1,4015	34,6
ClC_5H_{11}	20,0	0,8769	0,01430	0,01630	173,9	50,6	12,3	1,4119	40,3
ClC_6H_{13}	20,0	0,8779	0,01449	0,01650	199,1	57,9	12,3	1,4194	45,9
ClC_8H_{17}	–	–	–	–	–	72,5	12,3	1,4306	57,0
						Moyenne.....	12,2		
				Bromoalcanes.					
$BrCH_3$ ..... (*)	–	–	–	–	–	33,3	24,2 (**)	–	26,1
BrC_2H_5 ...... (*)	–	–	–	–	–	(41,6)	–	–	32,8
BrC_2H_5	20,0	1,4576	0,01926	0,01322	144,1	41,9	25,5	1,4240	33,1
BrC_3H_7 ...... (*)	–	–	–	–	–	(48,3)	–	–	38,0
BrC_3H_7	20,0	1,3498	0,01862	0,01380	169,7	49,4	25,7	1,4330	38,8
BrC_4H_9	20,0	1,2757	0,01816	0,01423	194,9	56,7	25,7	1,4391	44,3
BrC_5H_{11}	18,0	1,2198	0,01783	0,01460	220,5	64,1	25,8	1,4442	49,9
BrC_6H_{13}	17,0	1,1753	0,01751	0,01490	245,3	71,3	25,7	1,4480	55,4
BrC_7H_{15}	19,0	1,1378	0,01717	0,01509	270,3	78,6	25,7	1,4520	60,8
BrC_8H_{17} ...... (*)	–	–	–	–	295,6	86,0	–	–	66,6
BrC_8H_{17}	19,6	1,1100	0,01701	0,01532	295,5	86,0	25,8	1,4551	66,4
						Moyenne.....	25,7		
				Iodoalcanes.					
ICH_3 .... (*)	–	–	–	–	–	(63,7)	–	–	46,5
ICH_3	20,0	2,2794	0,03571	0,01566	222,2	64,6	55,5	1,5307	47,2
IC_2H_5 .... (*)	–	–	–	–	–	(71,0)	–	–	52,7
IC_2H_5	20,0	1,9366	0,03072	0,01586	247,2	71,9	55,6	1,5128	53,2
IC_3H_7 ...... (*)	–	–	–	–	–	79,6	55,9	1,5051	59,3
IC_4H_9	20,0	1,5993	0,02582	0,01614	297,0	86,4	55,4	1,5000	64,6
IC_5H_{11}	20,0	1,5170	0,02481	0,01635	323,8	94,2	55,9	1,4958	70,6
IC_8H_{17} ..... (*)	–	–	–	–	–	116,2	56,0	–	87,6
						Moyenne.....	55,7		

(**) Ce chiffre, qui résulte de mesures déjà anciennes et que nous n'avons pas été à même de vérifier, n'a pas été pris en considération pour l'établissement du module moyen du brome.

Une constatation analogue a été faite par Pascal [4] à propos du diamagnétisme des mêmes composés en ce sens que la contribution d'un atome halogène est fortement diminuée (jusqu'à 20 %) lorsque plusieurs de ces atomes sont liés à un même carbone; toutefois, l'effet que nous observons paraît moins important. Le même phénomène est apparent aussi en réfraction moléculaire [5] tout au moins dans le cas des composés chlorés, car pour les

autres composés halogénés, en accord avec ce que nous observons en effet Faraday, la variation du module atomique est plus irrégulière.

(*) Séance du 12 mai 1958.

(1) R. DE MALLEMANN, *Constantes sélectionnées : pouvoir rotatoire magnétique*, Paris, Hermann et Cie, 1951.

(2) W. H. PERKIN, *J. Chem. Soc. Trans.*, 45, 1884, p. 421.

(3) F. GALLAIS et D. VOIGT, *Comptes rendus*, 242, 1946, p. 1292.

(4) P. PASCAL, *Comptes rendus*, 217, 1943, p. 657.

(5) A. I. VOGEL, *J. Chem. Soc.*, 1948, p. 1834.

(*Laboratoire de Chimie minérale*
de la Faculté des Sciences de Toulouse).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches dans la série des tétrazoles. Sur la synthèse de « radicaux libres » renfermant un noyau tétrazolique.* Note (*) de M. **OLEG GRYSZKIEWICZ-TROCHIMOWSKI**, présentée par M. Marcel Delépine.

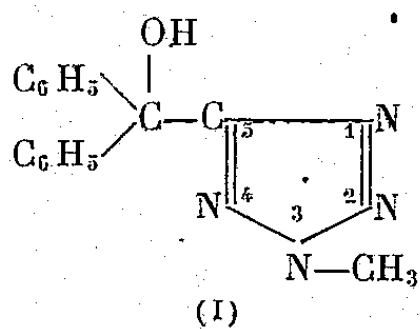
Le bromure de phényl-magnésium et l'iodure de *p*-xényl-magnésium donnent respectivement avec le méthyl-3 tétrazol-carboxylate-5 d'éthyle le diphényl- et le di-*p*-xényl-(méthyl-3 tétrazolyl-5) carbinol dont les chlorures respectifs forment par déshalogénation à l'aide du mercure des « radicaux libres » facilement oxydables en leurs peroxydes (1).

On ne trouve que peu d'indications au sujet de l'existence de radicaux libres à noyaux hétérocycliques, en particulier les radicaux libres — analogues aux tri-aryl méthyles portant au lieu d'un aryle un reste tétrazolyle n'ont pas été décrits jusqu'à ce jour. Pourtant leur existence, leurs propriétés physiques et chimiques présentent un intérêt théorique certain.

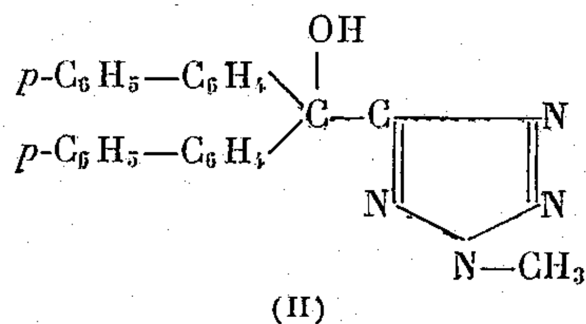
Pour réaliser la synthèse de tels radicaux nous avons préparé d'abord par action du bromure de phényl-magnésium ou de l'iodure de *p*-xényl-magnésium (2) sur le méthyl-3 tétrazol-carboxylate-5 d'éthyle respectivement les :

Di-phényl-(méthyl-3 tétrazolyl-5) carbinol (I). Aiguilles blanches F (acétone-éther) 146-146°,5.

Di-p-xényl-(méthyl-3 tétrazolyl-5) carbinol (II). Cristaux microscopiques blancs F (toluène) 170-175° (décomposition avec formation de di-*p*-xényl-cétone).



(I)



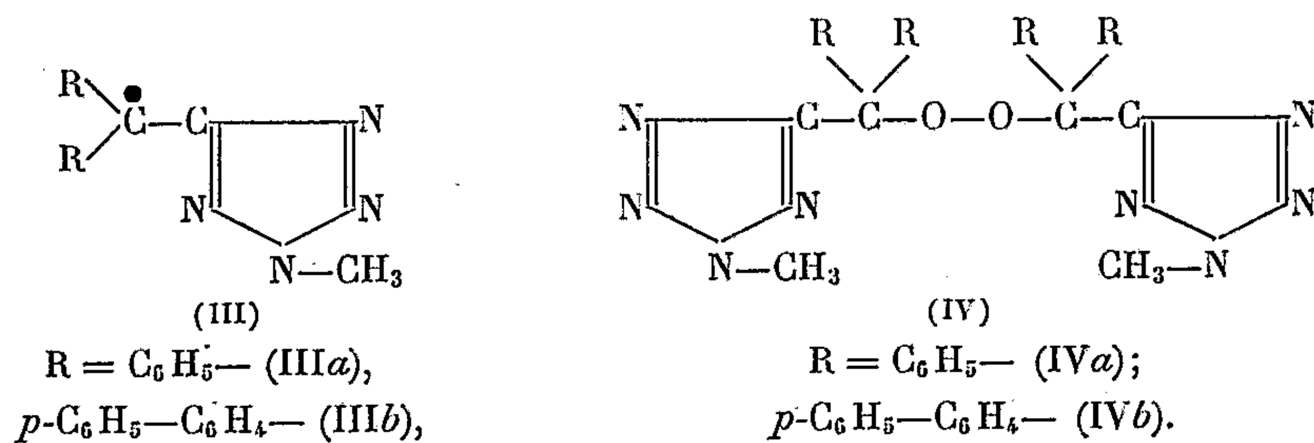
(II)

En remplaçant dans ces alcools l'hydroxyle par le chlore (soit par action de ClH, soit par action de CH_3COCl) on obtient les chlorures correspondants :

Di-phényl-(méthyl-3 tétrazolyl-5 chlorométhane. Poudre blanche microcristalline F (éther-éther de pétrole) 84°,5-85°,5.

Di-p-xényl-(méthyl-3 tétrazolyl-5) chlorométhane. Aiguilles microscopiques blanches F (acétone) 123-125° (avec décomposition). Ce chlorure donne avec l'acide nitrique concentré une coloration vert-foncée qui disparaît en quelques minutes. Les deux chlorures sont solubles dans le benzène.

La deshalogénation à l'aide de mercure des chlorures obtenus se fait très facilement et quantitativement. Pour la réaliser on agite les chlorures en solution benzénique avec du mercure en excès, dans une ampoule scellée remplie par du gaz carbonique et placée sur une machine à secousses. Après peu de temps la réaction devient visible par apparition d'une coloration et par formation de chlorure mercureux. Après avoir agité pendant quelques heures on filtre la solution colorée (sous gaz carbonique ou sous azote) et on lave le précipité au benzène. Les solutions benzéniques des radicaux libres obtenues sont conservables à l'abri de l'air et de la lumière directe.



(III) $R = C_6H_5—$ (III*a*), p-$C_6H_5—C_6H_4—$ (III*b*),

(IV) $R = C_6H_5—$ (IV*a*); p-$C_6H_5—C_6H_4—$ (IV*b*).

La solution benzénique du *diphényl-(méthyl-3 tétrazolyl-5) méthyle* (III *a*) est colorée en jaune foncé. Elle s'oxyde lentement à l'air en se décolorant. L'oxydation par l'oxygène se fait beaucoup plus rapidement et est terminée après 2-3 h.

Le peroxyde de diphényl-(méthyl-3 tétrazolyl-5) méthyle (IV *a*) formé se dépose en cristaux microscopiques blancs. Il est presque insoluble dans les solvants usuels F 181-182° C (avec décomposition). Le rendement en peroxyde, calculé à partir du chlorure est 70 %, on peut donc en conclure que la formation du radical libre (monomoléculaire) se fait au moins avec un rendement de 70 %. Rappelons, par contre, que le tri-phénylchlorométhane ne donne que quelques pour-cent de tri-phényl-méthyle ([3]).

La solution benzénique de *di-p-xényl-(méthyl-3 tétrazolyl-5) méthyle* (III *b*) est colorée en rouge foncé (comme celle du phényl-di-*p*-xényl-méthyle) ([4]). Ce radical libre est extrêmement sensible aux moindres traces d'oxygène, une goutte de solution prélevée au moyen d'une pipette se décolore à l'air avant qu'il ne soit possible de la mettre sur un verre de montre.

Le peroxyde de di-p-xényl-(méthyl-3 tétrazolyl-5) méthyle (IV *b*) est assez soluble dans le benzène. Il faut donc évaporer ce dernier pour en récupérer la totalité. Cristaux microscopiques blancs F (benzène-acétone) 178-180° (décomposition).

Le rendement en peroxyde par rapport au chlorure mis en œuvre est quantitatif, ceci implique que la deshalogénation a été complète et que le radical libre a été formé de façon quantitative.

Notons qu'il n'a pas été possible jusqu'à présent d'analyser directement les radicaux libres vu leur instabilité; par contre, l'analyse élémentaire des peroxydes a donné les résultats attendus.

(*) Séance du 12 mai 1958.

(1) Nomenclature selon DOEUVRE, *Tr. Chim. Org. de Grignard*, 21, 1953, p. 1068.

(2) SCHLENK, *Ann. der Chem.*, 368, 1909, p. 301.

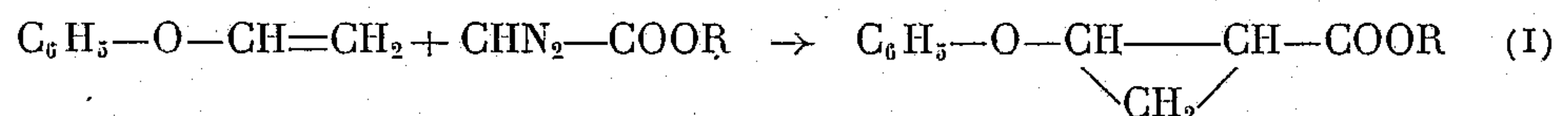
(3) WIELAND, *Ber. Chem. Ges.*, 42, 1909, p. 3029.

(4) SCHLENK, WEICKEL, HERZENSTEIN, *Ann. der Chem.*, 372, 1910, p. 6.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les acides cis- et trans-phénoxy-2 cyclo-propane carboxyliques.* Note (*) de M. **Marc Julia** et Mlle **Georgette Tchernoff**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les deux isomères de l'acide phénoxy-2 cyclopropane carboxylique ont été isolés. L'un des deux a pu être transformé dans l'autre, ce qui permet de préciser leur stéréochimie.

Nous avons étudié, il y a quelque temps (1), la réaction du diazoacétate d'éthyle avec l'éther de phényle et d'éthyle



$$C_6H_5-O-CH=CH_2 + CHN_2-COOR \rightarrow C_6H_5-O-CH\underset{CH_2}{\diagdown\diagup}CH-COOR \qquad (I)$$

La saponification du produit obtenu (I, $R = C_2H_5$) nous avait donné un acide de F 112°. Comme la formule (I, R = H) permet l'existence de deux isomères, cis et trans, nous avons voulu déterminer la nature de celui que nous avions obtenu, et rechercher l'autre. Il était d'ailleurs vraisemblable que l'isomère abondant de F 112° était le trans, par analogie avec les préparations analogues des acides cis- et trans-chrysanthémiques (2) et phényl-2 cyclopropane carboxyliques (3), (4).

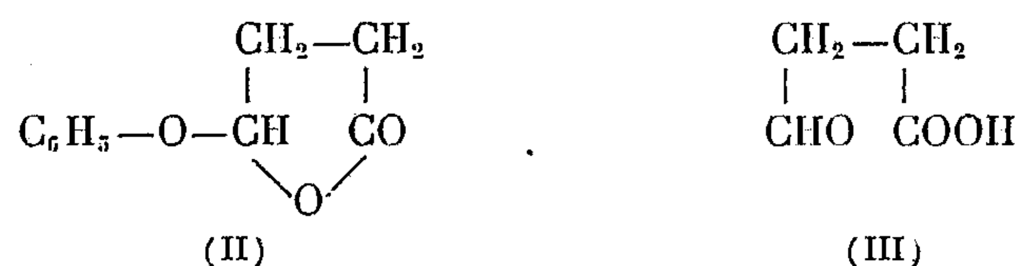
Nous avons préparé une quantité importante du mélange supposé des acides cis- et trans- (I, R = H) (les corps oléfiniques ont été soigneusement éliminés par traitement des esters intermédiaires au permanganate de potassium). L'isomère F 112° cristallise le premier, dans tous les solvants essayés. Par évaporation lente des eaux mères de cristallisation (dans l'acétone) on

obtient deux espèces de cristaux facilement discernables : des plaquettes de l'isomère F 112° et de gros prismes qu'on sépare à la pince. Par recristallisation dans le même solvant, on obtient un acide isomère, fondant à 136° ($C_{10}H_{10}O_3$, trouvé %, C 67,60; H 5,78).

A partir de 298 g du mélange d'acides nous avons isolé 228 g d'acide F 112° et 28,7 g d'acide F 136°. Ce dernier acide n'absorbe pas d'hydrogène en présence de platine d'Adams; il décolore, comme l'acide F 112°, l'eau de brome très lentement mais ceci vient naturellement du noyau phénolique. Nous avons vérifié qu'il donne une dépression du point de fusion par mélange avec l'acide γ-phénoxycrotonique qui fond à 136-138° ([8]).

Burger et Yost ([3]) ont constaté que les acides cis- et trans- phényl-2 cyclopropane carboxyliques donnaient le même chlorure d'acide dont l'hydrolyse redonnait l'acide trans. Pour voir si notre acide F 136° était bien l'isomère cis et l'acide F 112° l'isomère trans-phénoxy-2 cyclopropane carboxylique, nous avons essayé de préparer leurs chlorures d'acide pour étudier leurs hydrolyses.

L'acide F 112° traité par le chlorure de thionyle a donné un chlorure d'acide $É_{0,2}$ 85-90° qui fut aisément hydrolysé par agitation prolongée avec une solution aqueuse de bicarbonate de sodium ou mieux par repos à la température ordinaire dans du benzène en présence de pyridine et d'un peu d'eau. Nous avons retrouvé ainsi l'acide de départ F 112°. L'acide F 136° a donné d'une façon analogue un chlorure d'acide $É_{0,2}$ 110-115° dont l'hydrolyse par l'eau dans le benzène en présence de pyridine a donné à côté d'un peu d'acide de départ F 130-135° un produit neutre F 80° (de l'éther de pétrole) qui s'est avéré identique à la γ-phénoxy γ-butyrolactone F 82° (II) que nous avions obtenue précédemment ([5]).



Une telle différence de comportement entre deux corps que nous supposions être des isomères cis-trans était surprenante. Une autre différence apparut lors du traitement par l'acide sulfurique dilué bouillant en présence de dinitro-2.4 phénylhydrazine. L'acide F 136° donne en effet en quelques minutes le dérivé F 194° de l'aldéhyde acide succinique (III) alors que l'acide F 112° ne donne le même dérivé qu'après un traitement très prolongé.

Il était donc nécessaire de prouver la structure de ces acides et surtout de l'acide F 136°. Nous l'avons fait en transformant l'acide F 136° en l'acide F 112° de la façon suivante. D'après les exemples connus d'acides cis et trans cyclopropaniques la transformation directe d'un isomère en l'autre était peu probable. Par contre Harper et Sleep ([6]) ont montré que l'hydrolyse du

nitrile cis-chrysanthémique donnait l'acide trans. Nous avons donc préparé les nitriles de nos deux acides. L'*acide* F 112° a été transformé en son amide par chauffage avec de l'urée (43 %) ou par action de l'ammoniaque sur son chlorure d'acide (31 %). Un meilleur rendement a été obtenu en le transformant d'abord par le diazométhane en *ester méthylique* (81 %), $É_{0,5}$ 98°; n_D^{24} 1,5160 ($C_{11}H_{12}O_3$, trouvé % ; C 68,55; H 6,09) puis en chauffant celui-ci en tube scellé (4 jours à 100°) avec de l'ammoniac méthanolique ce qui donne l'*amide* (80 %) F 137° (du benzène) ($C_{10}H_{11}O_2N$, trouvé %, C 67,97; H 6,41; N 7,90). Cet amide a été ensuite déshydraté en *nitrile* par l'oxychlorure de phosphore dans la pyridine d'après Delaby, Tsatsas, et Lusinchi (7) (48 %) $É_{0,5}$ 110° ($C_{10}H_9ON$, trouvé %, C 74,95; H 5,61. Ce nitrile a été hydrolysé par ébullition avec la potasse dans l'éthylèneglycol et a donné l'acide F 112° de départ (Rdt 59 %).

L'*acide* F 136° a été traité par le diazométhane pour obtenir l'*ester méthylique* (85 %) $É_{0,1}$ 102° ; $n_D^{21°}$ 1,5220 ($C_{11}H_{12}O_3$, trouvé %, C 68,48; H 6,15) facilement transformé par l'ammoniac méthanolique en tube scellé (4 jours à 120°) en l'*amide* correspondant (70 %) F 157° (de l'acétate d'éthyle) ($C_{10}H_{11}O_2N$, trouvé % ; C 67,55; H 6,19). Cet amide a été transformé comme son isomère en *nitrile* (54,5 %) F 64° (de l'éther de pétrole) ($C_{10}H_9ON$, trouvé % ; C 75,54; H 5,59). La saponification de ce nitrile par la potasse dans l'éthylèneglycol a donné avec un rendement de 85,8 % un acide F 111-112° identique à l'isomère de F 112°.

La relation cis-trans entre nos deux acides étant ainsi prouvée les différences de comportement proviennent probablement de la stabilité moins grande de l'isomère cis dont les deux substituants se gênent et surtout du fait que dans cet isomère les réactifs ont un accès plus facile au cycle par le côté dépourvu de substituants.

Récemment (8) Canonica et Fiecchi, faisant réagir, comme nous, le diazoacétate d'éthyle sur l'éthylphényléther ont obtenu deux acides apparemment identiques aux nôtres. Ils ont étudié l'ouverture des noyaux par hydrogénolyse ou hydrolyse et la résolution.

Comme la possibilité d'une isomérisation partielle lors de la saponification du mélange d'esters n'était pas tout à fait exclue, nous avons préparé le diazoacétate de benzyle à partir de glycocollate de benzyle et l'avons condensé avec l'éthylphényléther ce qui nous a donné les esters benzyliques des acides phénoxy-2 cyclopropane carboxyliques (62,5 %, $É_{0,2}$ 145°; n_D^{23} 1,5550, $C_{17}H_{16}O_3$, trouvé %, C 75,80; H 6,12). L'hydrogénolyse du reste benzyle en présence de palladium (10 % sur carbonate de strontium) à la pression ordinaire nous a donné (78 %) un mélange d'acides d'où nous avons isolé à peu près les mêmes proportions des deux acides que du mélange provenant de la saponification alcaline des esters éthyliques.

(*) Séance du 12 mai 1958.

(1) M. JULIA et G. TCHERNOFF, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 181-185.
(2) S. H. HARPER et I. G. M. CAMPBELL, *J. Chem. Soc.*, 1945, p. 283.
(3) A. BURGER et W. L. YOST, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 2198.
(4) H. L. DE WAAL et G. W. PEROLD, *Ber.*, 85, 1952, p. 574.
(5) M. JULIA et G. TCHERNOFF, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 474.
(6) S. H. HARPER et K. C. SLEEP, *Chem. and Ind.*, 1955, p. 9.
(7) R. DELABY, G. TSATSAS et X. LUSINCHI, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2644; *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 409.
(8) M. JULIA et G. TCHERNOFF, *Bull. Soc. Chim.*, 1953, p. 479.
(9) L. CANONICA et A. FIECHI, *Gaz. Chim. Ital.*, 86, 1956, p. 710.

(*Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude cinétique de la réaction de Diels-Alder entre l'anthracène et quelques esters non saturés.* Note (*) de Mme **MICHEL GILLOIS**, née **JEANNINE DOUCET** et M. **PAUL RUMPF**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'emploi de la méthode spectrophotométrique mise au point pour l'étude de la condensation entre l'anthracène et l'acrylonitrile a été étendu aux acrylates de méthyle et d'éthyle, au méthacrylate et au crotonate de méthyle. Les résultats obtenus avec ces esters sont discutés et comparés à ceux qu'avaient fournis les nitriles acrylique et méthacrylique.

Dans une Note précédente (1), nous avons décrit une méthode d'étude spectrophotométrique de la réaction de Diels-Alder, utilisant l'anthracène comme diène et les nitriles acrylique et méthacrylique comme philodiènes. Il nous a paru intéressant de l'appliquer aux esters éthyléniques que nous avions également employés pour des travaux de synthèse antérieurs (2), (3).

Comme dans le cas des nitriles, nous avons suivi, à 3 600 Å, la diminution d'absorption d'une solution toluénique d'anthracène à 10^{-4} mole/l et nous avons vérifié que les valeurs trouvées pour les constantes de vitesse d'ordre 1 (k_1), mesurées en présence de très fortes concentrations en philodiène, sont proportionnelles à ces concentrations (C) entre de très larges limites. Cela nous a permis de calculer, à chaque température envisagée, la constante de vitesse (k_2) du processus bimoléculaire par lequel les carbones éthyléniques de l'ester étudié se fixent sur les carbones *méso* de l'anthracène.

Pour déterminer les valeurs exactes de C en moles par litres, il fallait connaître la densité des mélanges de toluène et de philodiène à des températures plus élevées que les points d'ébullition de ces mélanges. Nous avons mis au point un procédé de mesure de ces densités, très simple et suffisamment précis. Il est basé sur l'examen de la dilatation apparente des solutions toluéniques dans un appareil préalablement étalonné avec de

l'eau et constitué par une ampoule en verre « Pyrex » d'une capacité de 20 ml environ, surmontée d'un mince tube de verre exactement calibré intérieurement. Le tube de verre est scellé après remplissage de l'appareil jusqu'à un trait situé un peu au-dessus de la soudure de ce tube à l'ampoule. On chauffe dans une gaine, en prévision des possibilités d'explosion, et le niveau atteint à la température choisie est ensuite marqué par un papier rapidement collé sur le tube mince partiellement sorti de la gaine.

Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau ci-dessous :

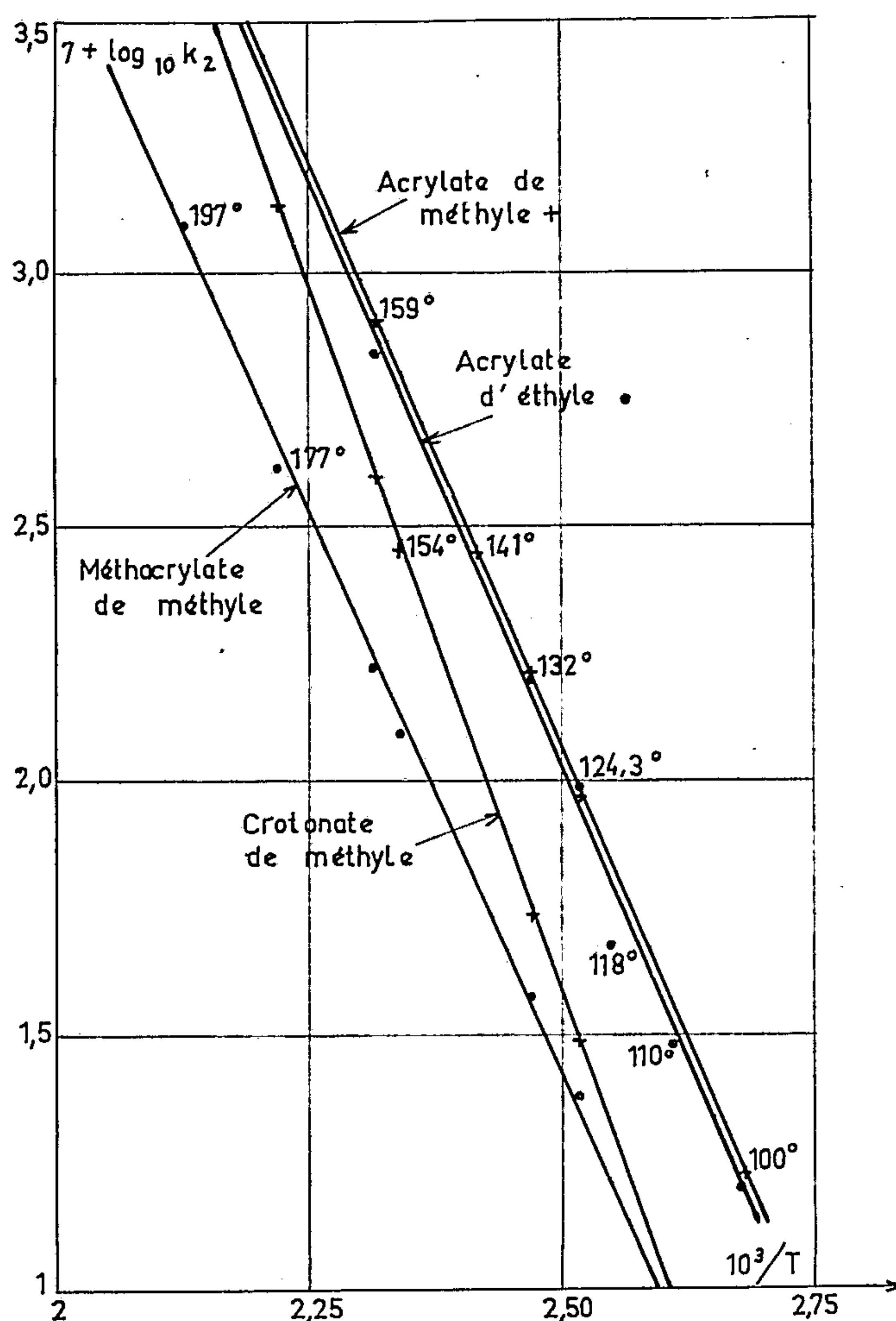
	t (°C).	C (moles/l).	$k_1.10^5$ (s^{-1}).	$k_2.10^{-5}$ ($l.mol^{-1}.s^{-1}$).
Acrylate de méthyle (2,85 g dans 6,07 g de solution toluénique d'anthracène à 10^{-4} mole/l)......................	100	2,98	0,50	$0,16_8$
	124,3	2,82	2,64	$0,93_6$
	132	2,78	4,46	$1,60_5$
	141	2,72	7,59	2,79
	159	2,63	20,90	7,94
Acrylate d'éthyle (2,76 g dans 6,07 g de solution toluénique d'anthracène)....	100	2,45	0,39	$0,15_8$
	110	2,40	0,72	0,30
	118	2,37	1,12	$0,47_5$
	124,3	2,33	2,24	0,96
	132	2,30	3,63	1,58
	159	2,19	15,14	6,91
Méthacrylate de méthyle (2,79 g dans 6,07 g de solution toluénique d'anthracène).........................	124,3	2,34	$0,56_2$	0,24
	132	2,32	$0,87_1$	$0,37_5$
	154	2,22	2,75	1,24
	159	2,20	3,63	1,65
	177	2,12	8,71	$4,11_2$
	197	2,03	25,12	12,39
Crotonate de méthyle (2,94 g dans 6,07 g de solution toluénique d'anthracène).	124,3	2,57	$0,79_4$	$0,30_9$
	132	2,54	1,38	$0,54_3$
	154	2,44	6,92	2,83
	159	2,42	9,55	3,94
	177	2,33	31,63	13,46

Si, pour chaque réaction, on porte sur un graphique $\log k_2$ en fonction de $10^3/T$, les points expérimentaux se répartissent assez régulièrement et permettent de calculer les constantes de la relation d'Arrhenius.

	E (kcal).	log PZ ($l.mol^{-1}.s^{-1}$).
Acrylate de méthyle............	21,2	6,6
Acrylate d'éthyle...............	21,2	6,6
Méthacrylate de méthyle.........	20,2	5,5
Crotonate de méthyle...........	25,3	8,4

Aux erreurs d'expérience près, les résultats sont identiques pour l'acrylate de méthyle et pour l'acrylate d'éthyle. Il eut été intéressant de confirmer

cette absence d'influence du radical alcoyle par une étude spectrophotométrique de la réaction avec l'acrylate d'isopropyle, mais il a fallu y renoncer, car cet ester se colore dès le début du chauffage. Comme dans le cas des nitriles, mais dans une moindre mesure, le méthyle en α diminue à la fois l'énergie d'activation et le facteur PZ. C'est seulement à des températures extrêmement basses que les vitesses tendraient à s'égaliser, alors que, pour les nitriles, nous avons effectivement vérifié que c'est le dérivé méthylé qui réagit le moins lentement vers 18° C.



Dans l'ester crotonique, l'action du méthyle en β augmente au contraire très nettement les deux constantes de la relation d'Arrhénius.

Contrairement à ce qui a été observé dans d'autres séries, il n'existe pas de température isocinétique générale à laquelle s'égaliseraient les vitesses de condensation diénique de l'anthracène avec ces divers nitriles.

(*) Séance du 12 mai 1958.

([1]) Mme M. GILLOIS et P. RUMPF, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 853.

([2]) Mlle J. DOUCET et P. RUMPF, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1954, p. 610-613.

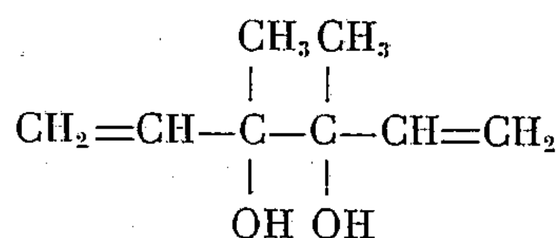
([3]) Mme J. GILLOIS-DOUCET, *Ann. Chim.*, (12), 10, 1955, p. 497-539.

(*Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée, C. N. R. S. à Bellevue.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Isomérisation du mélange des α.α'-divinyl, α.α'-diméthylglycols diastéréoisomères par l'acide sulfurique ou l'alumine.* Note de M. **JOSEPH WIEMANN** et Mme **SA-LE THI THUAN**, présentée par M. Marcel Delépine.

Selon le procédé de déshydratation, acide sulfurique ou alumine, des divinyldiméthylglycols, il se forme des proportions d'au moins deux cétones éthyléniques isomères différentes; sur alumine l'obtention de l'octadione-2.7 permet de proposer un mécanisme de cyclisation.

L'isomérisation du mélange des deux isomères du glycol



préparé selon ([1]) faite par déshydratation en milieu sulfurique donne surtout (55 %) d'une cétone $C_8H_{12}O$ caractérisée par les constantes : $É_{15}$ 45-47°; n_{20}^{D} 1,444; d_{20}^{4} 0,873, le spectre infrarouge révèle deux raies principales à 1720 et 1640 cm^{-1}, donc une fonction cétone, et une double liaison éthylénique non conjuguée, une 2.4-dinitro jaune : F 95-96°; $C_{14}H_{16}O_4N_4$ (C 54,76; H 5,32; N 18,49 pour 55,25; 5,30 et 18,41 calculé), la semicarbazone $C_9H_{15}ON_3$; F 157-158° (C 59,81; H 8,38; N 23,19 pour 59,64, 8,34 et 23,19 calculé).

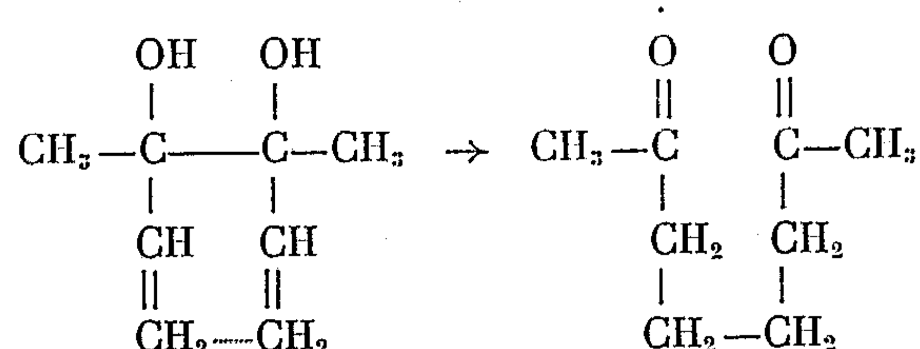
L'hydrogénation par le nickel de Raney permet par fixation d'une molécule d'hydrogène l'obtention d'une cétone : $É_{15}$ 55-57°; n_{20}^{D} 1,42; d_{20}^{4} 0,87. Le spectre infrarouge donne une seule raie de double liaison à 1720 cm^{-1}.

L'oxydation par l'hypobromite donne des mélanges et est difficile; par le permanganate alcalin, 3,8 g de cette cétone donnent après le traitement habituel 2,5 g d'un acide : $É_{13}$ 103-104°; n_{22}^{D} 1,4360; d_{22}^{4} 0,930.

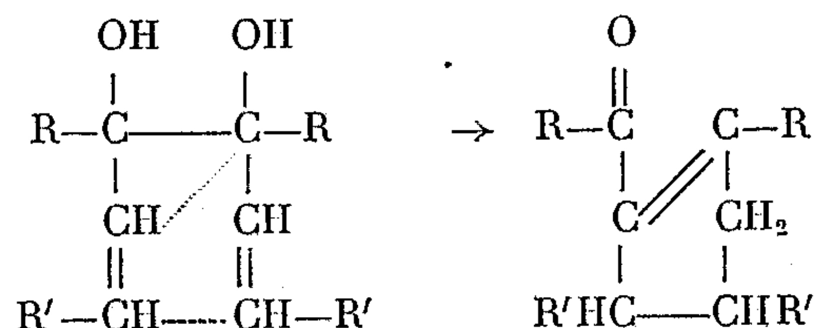
L'ammoniac liquide donne un sel d'ammonium F 142-143° correspondant surtout à $C_8H_{17}O_3N$ (C 55,33; H 10,02; N 7,7 pour 54,8, 9,78 et 8,0 calculé); mais renfermant un peu du produit de dégradation $C_7H_{17}O_2N$,

A côté de la cétone décrite, il se forme avec un rendement de 15 % une cétone isomère, qui s'obtient à raison de 50 % dans la déshydratation sur alumine; ce procédé doit conduire, d'une façon analogue à la déshydratation du divinyl-

et du dipropénylglycol, à une cétone cyclique; mais le divinyldiméthylglycol étudié donne aussi de l'octadione-2.7 avec un rendement de 10 % à la température de 300°. Nous devons donc admettre ici le schéma de transposition de molécules orientées à la surface de l'alumine.



Ceci nous conduit à proposer comme schéma de transposition en produit cyclopenténique du diméthyldivinylglycol et aussi du divinyl- et du dipropénylglycol sur alumine :



en accord avec le produit obtenu pour le dipropénylglycol ([2]), $R = H$; $R' = CH_3$; ici nous aurons $R = CH_3$; $R' = H$.

La cétone cyclique obtenue ici présente les constantes, $É_{13}$ 82-83°; $n^D_{22,5}$ 1,4840; $d^4_{22,5}$ 0,976. Spectre infrarouge quatre raies 1710, 1680, 1660 et 1615 cm^{-1}; ce qui correspond à un mélange de deux cétones, l'une conjuguée, l'autre non; spectre ultraviolet : $\lambda_{max} = 249$ mμ; $\varepsilon = 8700$. On obtient surtout une dinitrophénylhydrazone rouge (Rdt 75 %) F 170-171°, des traces d'une jaune que l'on n'a pas pu isoler, l'analyse donne (C 55,09; H 5,28; N 18,39 pour 55,25, 5,30 et 18,41 calculé) pour $C_{14}H_{16}O_4N_4$; la semicarbazone se fait facilement avec un très bon rendement (80 %), mais est difficile à purifier; cristallisée dans l'eau et l'alcool, elle donne F 210-211° (C 60,00; H 8,64; N 23,26 pour 56,64, 8,34 et 23,10 calculé pour $C_9H_{15}ON_3$); par hydrogénation on fixe une molécule d'hydrogène par molécule de cétone, et on obtient un produit $É_{15}$ 65-67°; $n^D_{19,5}$ 1,446: $d^4_{19,5}$ 0,915. Le spectre infrarouge donne une raie à 1 720 cm^{-1}. Les constantes sont en accord avec celles déjà connues ([3]). Les détails expérimentaux paraîtront dans un autre recueil.

([1]) J. Wiemann, M[lles] M.-R. Monot et J. Gardan, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1721.

([2]) E. Urion, *Ann. Chim.* (11), 1, 1934, p. 5.

([3]) E. E. Blaise et A. Koehler, *Bull. Soc. Chim. Fr.* [4], 7, 1910, p. 659; W. N. Haworth, *J. Chem. Soc.*, 103, 1903, p. 1249.

(*Laboratoire de Chimie organique structurale à l'École Normale supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

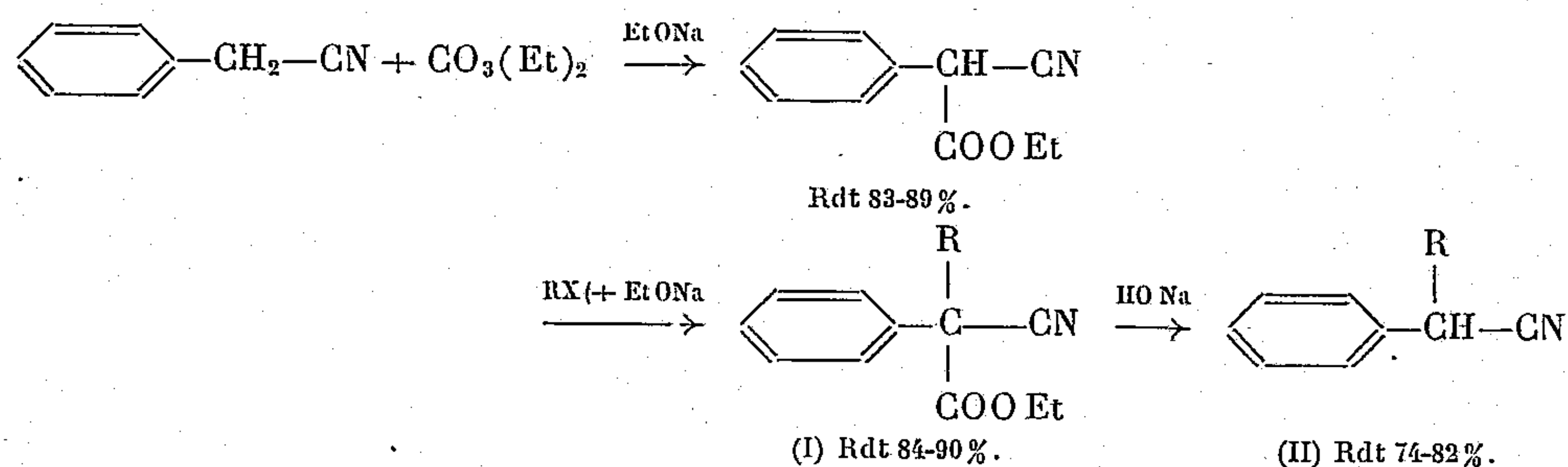
CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur les hypocholestérolémiants : synthèse d'amidines dérivées des acides phénylacétiques α-substitués.* Note de MM. **Raymond Delaby, Pierre Reynaud** et **Frank Lilly**, présentée par M. Marcel Delépine.

A la suite de la découverte des propriétés hypocholestérolémiantes de certains acides phénylacétiques par Redel et Cottet [1], [2] et d'autres, nous avons synthétisé les amidines primaires et substituées dérivées de ces acides, dans le dessein de rechercher si elles possèdent la même activité pharmacodynamique.

Nous avons prospecté en particulier la série correspondant aux acides $C_6H_5—CHR—COOH$, où R=H, CH_3, C_2H_5, $n—C_3H_7$, et $n—C_8H_{17}$. Les résultats des essais pharmacologiques seront communiqués ultérieurement.

La matière première pour la préparation de ces amidines est le nitrile phénylacétique convenablement substitué en α. L'alcoylation directe du nitrile phénylacétique par un halogénure d'alcoyle en présence d'un agent de sodation approprié conduit à un mélange de phénylacétonitrile et des dérivés mono et bisubstitué [3], qu'il est impossible de séparer par distillation. Il convient alors de procéder à un isolement par voie chimique en cinq étapes pour obtenir le nitrile recherché pur à partir de ce mélange, ce qui abaisse le rendement au-dessous de 35 %.

Or, en 1943, Wideqvist [4] a signalé la préparation du phényl-2 propionitrile par méthylation de l'ester α-cyanophénylacétique, suivie de décarboxylation. Nous montrons que cette préparation est valable avec d'autres halogénures ou sulfates d'alcoyle, le rendement global étant de 65 % environ en produit monoalcoylé pur.



Dans la distillation de (I) on trouve presque toujours une certaine quantité de nitrile décarboxylé (II) qui prend naissance par suite d'une réaction secondaire entre le produit (I) et l'éthylate de sodium, avec régénération de carbonate d'éthyle. Mais nous avons montré qu'en aucun cas on n'isole de dérivé non-substitué ou bisubstitué, malgré la scission précédente. Le tableau I résume les propriétés de ces nitriles.

TABLEAU I.

Nitriles C_6H_5— CHR—CN.

R.	É.	Rdt (%).	$n_D^{25°}$.
H	107° sous 12 mm	–	1,5209
CH_3	108 » 15	62	1,5093
C_2H_5	115 » 15	69	1,5062
n—C_3H_7	130 » 14	72	1,5026
n—C_8H_{17}	133 » 0,1	63	1,4907

Amidines primaires. — A partir de ces nitriles, nous avons obtenu les chlorhydrates d'iminoesters correspondants au moyen d'un courant d'acide chlorhydrique sec dans la solution éthanolique du nitrile; les rendements sont très bons. Ces iminoesters donnent les chlorhydrates d'amidines primaires presque quantitativement par saturation de leur solution alcoolique avec de l'ammoniac et chauffage à reflux pendant 5 mn.

Amidines N-*substituées.* — La méthode d'Oxley et Short ([5]) (addition des amines sur la fonction nitrile en présence de chlorure d'aluminium) est celle qui nous a permis d'obtenir les meilleurs rendements en amidines substituées. Le rendement donné par la fusion avec les benzènesulfonates est nettement inférieur, et avec les aminomagnésiens il est nul. En raison de leur hygroscopicité, nous n'avons pu préparer, à quelques exceptions près, les sels de ces amidines. Dans tous les cas où les bases sont liquides (amidines N-éthylées et N-diéthylées) nous les avons purifiées sans difficulté par distillation sous vide poussé.

TABLEAU II.

Iminoesters et amidines.

R.	H.	CH_3.	C_2H_5.	n-C_3H_7.	n-C_8H_{17}.
Chlorhydrate d'iminoester éthylique	–	F 103°,5	F 98°	F 82°	–
C_6H_5—CHR—C(:NH.ClH)—OC_2H_5	–	Rdt 92 %	Rdt 87 %	Rdt 83 %	–
Chlorhydrate d'amidine primaire	–	F 235°	F 232°	F 238°	–
C_6H_5—CHR—C(:NH.ClH)—NH_2	–	Rdt 98 %	Rdt 99 %	Rdt 98 %	–
Amidine base, N-éthylée	F 61°	$É_{0,2}$ 109°	$É_{0,15}$ 115°	$É_3$ 152°	–
C_6H_5—CHR—C(:NH)—NH—C_2H_5	Rdt 85 %	Rdt 74 %	Rdt 99 %	Rdt 61 %	–
Amidine base, N-diéthylée	–	$É_{0,1}$ 111°	F 45°	$É_{0,01}$ 102°	$É_{0,3}$ 160°
C_5H_6—CHR—C(:NH)—NC$(C_2H_5)_2$	–	Rdt 62 %	Rdt 50 %	Rdt 54 %	Rdt 53 %
Amidine base, N-phénylée	F 138°	F 89°	F 86°	F 110°,5	F 52°
C_6H_5—CHR—C(:NH)—NH—C_6H_5	Rdt 95 %	Rdt 84 %	Rdt 91 %	Rdt 96 %	Rdt 62 %

Les détails expérimentaux et les analyses seront publiés ailleurs, ainsi qu'une étude des spectres infrarouges de certains de ces produits.

([1]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2553.

([2]) *Presse médicale*, 62, 1954, p. 939.
([3]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 494.
([4]) *Svensk Kemisk Tidskrift*, 55, 1943, p. 125.
([5]) *J. Chem. Soc.*, 1947, p. 1110.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Contribution à l'étude des paraffines normales pures et de leurs mélanges binaires.* Note (*) de Mme **Suzanne Barbezat-Debreuil**, présentée par M. Louis de Broglie.

On étudie par diffraction de rayons X les divers domaines de stabilité des paraffines normales de C_{16} à C_{36}, ainsi que leurs différentes formes cristallographiques. On montre que les mélanges binaires présentent une ou deux grandes distances réticulaires suivant l'écart du nombre d'atomes de carbone des chaînes hydrocarbonées.

De récents travaux sur les paraffines normales [A. Müller et Lonsdale ([1]), W. M. Mazee ([2]), A. E. Smith ([3])] ont montré que les paraffines normales à nombre impair d'atomes de carbone cristallisent, à la température ordinaire, sous la forme orthorhombique, alors que les paraffines normales paires, mais seulement lorsqu'elles sont très pures, cristallisent sous la forme triclinique pour les termes inférieurs à C_{26} et sous la forme monoclinique pour les termes supérieurs. La paraffine normale pure en C_{26} présente simultanément les deux formes monocliniques.

L'addition d'une petite quantité d'homologues voisins à une paraffine paire suffit à la faire cristalliser sous la forme orthorhombique. Réciproquement, le fait de trouver une forme triclinique, ou monoclinique, indique la présence d'une paraffine normale paire d'un haut degré de pureté.

1° Nous avons étudié les transformations cristallographiques en fonction de la température sur des échantillons purs en C_{16}, C_{22}, C_{26}, C_{32}, C_{36} ([4]) à l'aide de la méthode du cylindre tangent rotatif de J.-J. Trillat ([5]).

A. Müller ([6]) a étudié en 1932 les transformations des paraffines normales de C_{18} à C_{44} au voisinage de leur point de fusion et a observé avant celui-ci, le passage par une forme hexagonale dérivant progressivement de la forme orthorhombique. Il est probable que ces paraffines n'étaient pas absolument pures, puisque orthorhombiques à la température ordinaire ; il était donc intéressant de reprendre cette étude en partant d'échantillons tricliniques ou monocliniques. Nous avons constaté les faits suivants :

n-C_{16} (*triclinique*) fond directement sans passer par la forme orthorhombique ni par la forme hexagonale.

n-C_{22} (*triclinique*) devient hexagonal à 1° ou 2° C au-dessous du point de fusion après avoir passé par deux formes intermédiaires de plus en plus voisines de la forme hexagonale. La forme orthorhombique habituelle

n'est jamais observée, même par un refroidissement brusque de la paraffine pure.

n-C_{26} (*présentant à froid, en parties égales, les formes monoclinique et triclinique*) passe directement à la forme purement hexagonale qui subsiste environ 12° C avant la fusion. Au refroidissement, on obtient à nouveau les deux formes inclinées. Si le refroidissement est très brusque on peut cependant obtenir en très petite proportion la forme orthorhombique à côté des deux autres, mais après vieillissement de quelques jours à la température ordinaire, les raies relatives à la forme orthorhombique disparaissent complètement.

n-C_{30} (*monoclinique*) environ 7° C avant le point de fusion, prend d'abord la forme orthorhombique dans un intervalle de 1 à 2° C, puis une forme presque hexagonale; au refroidissement, cette paraffine repasse par les mêmes stades. Pour obtenir uniquement la forme monoclinique à froid, il faut refroidir très lentement; le refroidissement brusque pouvant en effet mener uniquement à la forme orthorhombique qui, après vieillissement, donne à nouveau la seule forme monoclinique.

n-C_{32} (*monoclinique*) peu avant la fusion, devient orthorhombique dans un intervalle de 3 à 4° C, puis quasi-hexagonal. Le refroidissement doit être effectué encore plus lentement que pour n-C_{30} pour obtenir à froid la forme monoclinique. Le vieillissement à la température ambiante fournit aussi la forme monoclinique seule.

n-C_{36} (*monoclinique*) se transforme en la forme orthorhombique stable dans un intervalle d'environ 6° C, puis en une forme voisine de la forme hexagonale, environ 3° C avant la fusion. Au refroidissement, il est très difficile d'obtenir la forme monoclinique seule; il subsiste presque toujours une grande proportion de la forme orthorhombique qui présente pour n-C_{36} la particularité d'une grande distance réticulaire, plus grande à froid qu'à chaud ($d = 47,6$ Å contre 46,2 Å).

Ainsi, plus la chaîne paraffinique s'allonge, plus le retour à la forme inclinée à partir du produit fondu est difficile. Les limites de stabilité de la forme orthorhombique augmentent avec la longueur de la chaîne; c'est l'inverse pour la forme hexagonale ou quasi-hexagonale.

2° Nous avons ensuite étudié, par la méthode du cristal tournant et à la température ordinaire, la structure des mélanges binaires de paraffines normales obtenues par fusion des deux constituants.

Deux paraffines normales différant l'une de l'autre de 6 atomes de carbone ou plus, mélangées par fusion en proportions variables, donnent des diagrammes présentant deux systèmes de raies distinctes correspondant aux diagrammes que donneraient séparément les deux substances.

Si les paraffines paires utilisées sont très pures et qu'on opère le refroidissement du mélange très lentement, on observe les formes monoclinique

ou triclinique que revêtent séparément les corps purs. Si elles sont impures, les raies obtenues correspondent au contraire aux formes orthorhombiques des paraffines. En partant de paraffines très pures, et en refroidissant brusquement, les raies obtenues correspondent aussi aux formes orthorhombiques, mais après vieillissement à l'ambiante, on observe un retour aux formes monocliniques ou tricliniques.

Deux paraffines normales différant l'une de l'autre de 4 atomes de carbone ou moins et mélangées par fusion, fournissent des diagrammes où l'on n'observe plus qu'un seul système de raies. Les formes obtenues sont alors toujours orthorhombiques.

Pour des écarts de 4, 3 et même 2 atomes de carbone et pour des proportions voisines de 50 %-50 %, les raies obtenues sont élargies et peu nombreuses. Par contre, un mélange de deux paraffines normales différant entre elles d'un seul atome de carbone, fournit des raies fines et nombreuses; la variation de maille est difficilement discernable par la méthode du cristal tournant par voie photographique mais peut se distinguer en utilisant un montage goniométrique avec enregistrement par compteur G.M.

La distance réticulaire correspondant à un mélange de paraffine différant l'une de l'autre de 4 atomes de carbone ou moins ne suit pas une loi linéaire en fonction des proportions de chacun des constituants; d'une façon générale, la chaîne la plus longue tend à imposer sa propre distance réticulaire. Des résultats plus détaillés seront donnés dans un autre Mémoire.

(*) Séance du 12 mai 1958.

(1) A. Müller et K. Lonsdale, *Acta Cryst.*, 1, 1948, p. 129.
(2) W. M. Mazee, *Rec. Trav. Chimiques Pays-Bas*, 67, 1948, p. 197-213.
(3) A. E. Smith, *J. Chem. Phys. U. S. A.*, 21, n° 12, 1953, p. 2229.
(4) Les paraffines n-C_{22}, n-C_{26}, n-C_{30} ont été préparées par D. Lefort au Laboratoire des Corps gras à Bellevue par une méthode excluant la présence d'homologues voisins.
(5) J.-J. Trillat, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 3089; *Rev. Opt.*, p. 532, oct. 1956.
(6) A. Müller, *Proc. Roy. Soc.*, A, 138, 1932, p. 514.

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Détection de la démixtion des cations* Na, Ca *dans une hectorite bi-ionique*. Note (*) de Mlle **Rachel Glaeser**, présentée par M. Georges Chaudron.

La forme et la position des réflexions (00 *l*) se modifient sous l'effet de l'interstratification de deux espacements élémentaires. Ce phénomène fournit une méthode sensible pour la détection du début de la démixtion des cations échangeables mono- et bi-valents dans un minéral bi-ionique.

Dans une Note précédente (1) nous avons décrit le phénomène de la « dissimulation » du cation bivalent dans une hectorite bi-ionique, dont la

fraction f de la capacité d'échange est saturée par le calcium, la fraction $(1-f)$ étant saturée par le sodium. Nous avons montré que ce minéral s'hydrate comme une hectorite-Na aussi longtemps que f reste inférieur à la valeur critique α représentant la fraction *calculée* de la charge totale du feuillet, neutralisable *localement* par des cations bivalents.

La présente Note est consacrée à l'étude du même phénomène au moyen de la diffraction de rayons X.

Si le minéral bi-ionique exposé aux rayons X se trouve en équilibre avec une humidité relative (H. R.), choisie de telle façon que les états d'hydratation soient *homogènes* pour les deux valeurs extrêmes de f ($f=0$ et $f=1$), les faits suivants sont observés :

1° Les réflexions $(00l)$ sont *rationnelles* pour $f=0$ et $f=1$ et fournissent la mesure des espacements respectifs d_1 (hectorite-Na) et d_2 (hectorite-Ca), avec $d_1 < d_2$. Cette observation ne constitue qu'une vérification du choix convenable des H. R.

2° Pour les valeurs de f inférieures à α les réflexions $(00l)$ sont toujours rationnelles et l'espacement d_{001} observé reste égal à d_1.

3° Les valeurs de f supérieures à α correspondent à la partie linéaire ascendante des courbes de la figure 2 de la Note précédente [1]. Dans ce domaine les réflexions $(00l)$ sont *irrationnelles*, ce qui signifie qu'on se trouve en présence d'états d'interstratification désordonnée [2]. L'étude systématique des diagrammes de diffraction montre que les espacements interstratifiés sont au nombre de deux et qu'ils sont égaux à d_1 et d_2. La proportion des espacements d_2 croît avec f. Cet effet, déjà observé sur la montmorillonite [3], [4], signifie que les cations des deux types se démixtent dès que le taux de Ca dépasse le seuil critique α. Au-dessus de ce seuil la fraction f d'intervalles entre les feuillets élémentaires est saturée de Ca, la fraction $(1-f)$ d'intervalles est saturée de Na. Au-dessous de ce seuil critique les cations des deux types coexistent dans chaque intervalle.

Ainsi la détection du début de la démixtion constitue une méthode de détermination expérimentale du seuil critique α. Il s'agit de rechercher à partir de quelle valeur de f les rayons X détectent, dans les particules formées des feuillets équidistants de d_1, l'apparition des espacements d_2 insérés au hasard.

L'effet général du début de l'interstratification est l'élargissement des profils des réflexions $(00l)$. Pour observer cet effet il est indispensable d'utitiser une technique qui fournit les profils exacts des réflexions. D'autres effets dépendent des valeurs des espacements d_1 et d_2. Dans le cas où le minéral exposé aux rayons X est en équilibre avec l'humidité relative de 5 %, l'hectorite-Na ($f=0$) ne contient pas d'eau entre les feuillets et l'espacement d_1 est égal à 9,66 A. Dans les mêmes conditions l'hectorite-Ca ($f=1$) forme un hydrate homogène correspondant à la fixation d'une couche moléculaire d'eau dans chaque intervalle entre les feuillets ($d_2=12,3$ A).

Sur la figure 1 sont portés, à partir d'une même origine, les multiples entiers successifs des inverses de d_1 (points S_1, S_2, S_3, etc.) et de d_2 (points S'_1, S'_2, S'_3, etc.). Les deux séries des points représentent (réseau réciproque à une dimension) les réflexions $(00l)$ dans les deux états homogènes d'équidistances respectifs d_1 et d_2. Pour $f < \alpha$ les réflexions observées sont S_1, S_2, S_3, etc. L'apparition des espacements d_2 produit des déplacements de ces réflexions prévisibles d'après les règles indiquées par M. J. Mering ([2]). La réflexion S_1 doit se déplacer vers le point S'_1 ; la réflexion S_3 doit se déplacer vers le point S'_4 ; ce deuxième déplacement est moins sensible car la distance entre les points S_3 et S'_4 est plus faible. Enfin, la réflexion S_2, se trouvant sensiblement à égale distance des points S'_2 et S'_3, doit s'évanouir sans se déplacer.

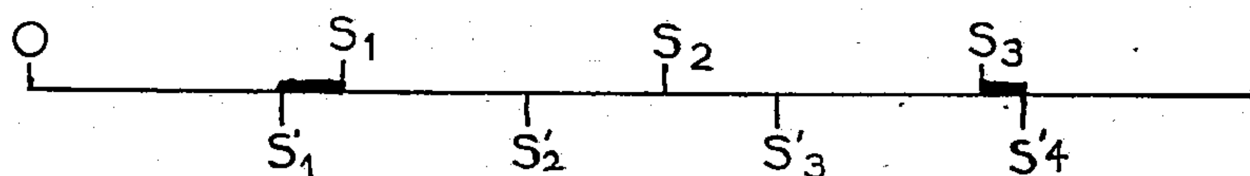


Fig. 1.

Les expériences ont été effectuées avec une chambre à vide de grande résolution. Nous avons utilisé la radiation Mo K_α monochromatisée.

La figure 2 donne la forme et la position de trois premières réflexions $(00l)$. En abscisses sont portées les valeurs de $S = 2\sin\theta/\lambda$. En ordonnées sont portés les produits $i(S)^2$ où i représente l'intensité correspondant à l'abscisse S.

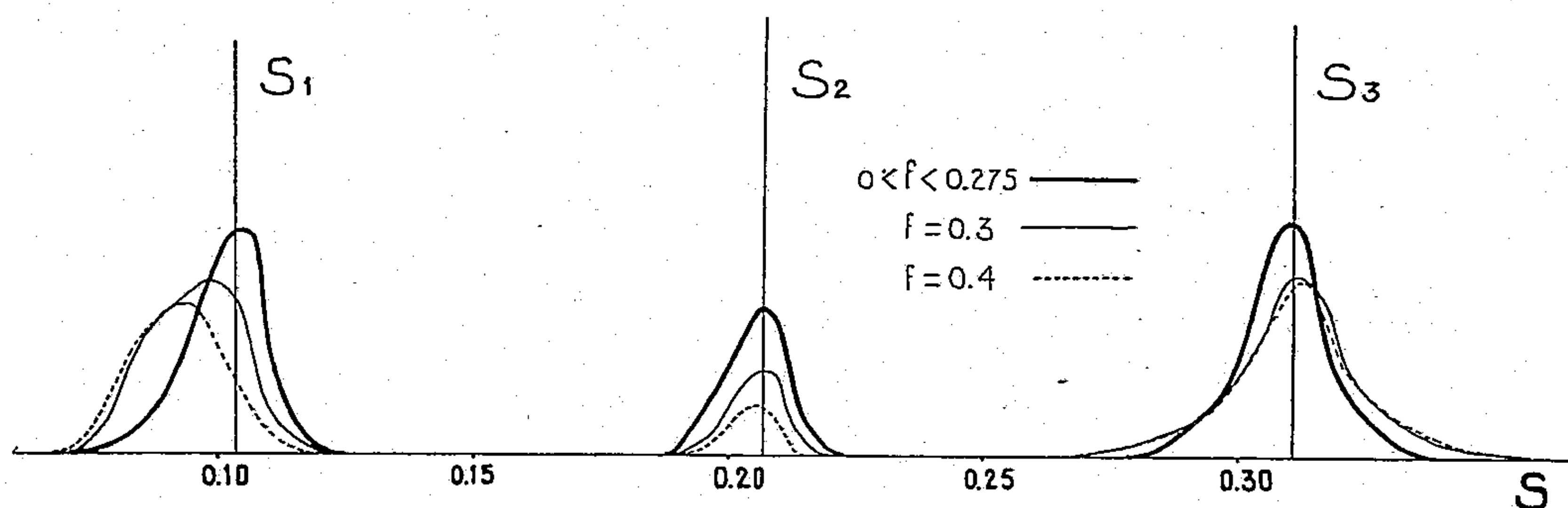


Fig. 2.

L'échelle des ordonnées est arbitraire, mais commune pour l'ensemble des échantillons étudiés. Le raccordement entre les différents échantillons est obtenu en égalisant le contenu de la troisième réflexion. Cette façon de raccorder les échelles se justifie par le fait que dans le domaine des S voisins de 0,3 la fonction facteur de structure $F(s)$ varie lentement : le déplacement de cette réflexion causé par l'apparition des espacements d_2 doit modifier très peu son intensité intégrée. Pour la commodité de la représentation l'échelle des ordonnées de la réflexion (003), très intense, a été divisée par 4.

Les profils tracés en traits gras sont communs aux échantillons de f suivants : 0-0,034- 0,078-0,1- 0,146-0,168-0,2-0,275. Les profils tracés en traits fins continus correspondent à $f=0,3$; ceux correspondant à $f=0,4$ sont tracés en pointillés.

On remarque que l'effet observé est conforme aux prévisions exposées plus haut. Le taux critique α se situe entre deux limites $f=0,275$ et $f=0,3$. Rappelons que la valeur théorique calculée de α ([1]) est de 0,29.

On voit que la méthode utilisée est très sensible comme moyen de mesurer le seuil de « dissimulation » du cation bivalent dans un minéral bi-ionique.

Nous ne saurions trop insister sur la nécessité de choisir avec soin l'humidité relative (H. R.) d'équilibre. Dans une H. R. quelconque l'interstratification de deux espacements différents s'observe également dans le minéral mono-ionique. Il est évident que dans ce cas la démixtion ne constitue plus la cause unique de l'interstratification et la méthode devient inopérante. Pour la mise en évidence de la démixtion à l'aide des rayons X il est indispensable de choisir les conditions d'équilibre créant des états de solvatation *homogène* (feuillets équidistants) pour les deux valeurs extrêmes de f.

(*) Séance du 12 mai 1958.
([1]) R. Glaeser et J. Mering, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1569.
([2]) *Acta cristallographica*, 2, 1949, p. 371.
([3]) R. Glaeser et J. Mering, *Clay Mineral Bulletin*, 2, 1954, n° 12.
([4]) J. Mering et R. Glaeser, *Bull. Soc. franç. Min. Crist.* 77, 1954, p. 519-530.

(Laboratoire Central des Services Chimiques de l'État.)

GÉOLOGIE. — *Sur l'âge acadien des schistes de Bouznika et des « quartzites » d'El Hank (Meseta côtière marocaine).* Note de MM. **Jacques Destombes** et **André Jeannette**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Des découvertes de Trilobites permettent de préciser l'âge de ces formations, jusqu'ici controversé.

Parmi les séries paléozoïques de la Meseta côtière dont l'âge n'était pas encore parfaitement établi, on peut citer la série des schistes de Bouznika et celle des « quartzites » d'El Hank. Au cours du levé détaillé de la région au Nord-Est de Casablanca, nous avons récolté des Trilobites qui permettent de lever ces incertitudes.

M. G. Lecointre [([1]), p. 15 et 17] rangeait les schistes de Bournika dans le Postdamien et les « quartzites » d'El Hank dans l'Acadien probable, du fait de la présence, à El Hank même, près de Casablanca, d'*Orthis romingeri* Barr. dans les psammites immédiatement sous-jacents aux « quartzites ».

M. M. Gigout, qui étudia la formation d'El Hank au Sud-Ouest de Casablanca, l'attribua avec doute au Trémadoc [(2), p. 42], tandis que M. G. Choubert, par comparaison avec les « grès à *Conocoryphe* et Lingules » du Sud marocain penchait plutôt pour un âge cambrien [(3), p. 51].

Enfin, récemment, nous envisagions pour les schistes de Bouznika un âge ordovicien, et penchions pour l'âge acadien de la série d'El Hank pour des raisons de continuité sédimentologique (4).

Les *schistes de Bouznika* sont largement étendus aux environs de cette localité, mais, parfaitement arasés, ils n'affleurent que dans les thalwegs. Une excellente coupe de cette série schisteuse est observable dans l'oued Rhebar : près de son embouchure, elle est en contact par l'intermédiaire d'une faille Nord-Nord-Est avec des grès et quartzites qui peuvent être parallélisés avec les « quartzites » d'El Hank. Vers l'amont (bled Sidi Srhir), les schistes passent, au toit, à une série un peu plus grossière, les « psammites à Arénicoles » de M. G. Lecointre [(1), p. 21].

Ces schistes montrent, dans les coupures des oueds El Oql, Rhebar, Ed Douma et El Arbi, une intercalation lenticulaire de trachy-andésites et de tufs volcaniques; leur schistosité, extrêmement nette et très caractéristique, ne correspond pas à leur stratification et il faut un examen minutieux des pendages pour voir qu'il s'agit en réalité d'une série replissée en une succession d'anticlinaux et de synclinaux, d'axes Nord-Nord-Est, et où les pendages des couches ne dépassent que rarement 25 à 30°; ces replis expliquent la large extension des affleurements du complexe trachy-andésitique. La puissance de la partie visible de la série de Bouznika, sous les « psammites à Arénicoles », ne semble pas dépasser 500 m.

Immédiatement au toit de l'intercalation volcanique, contemporaine de la sédimentation, dans un horizon de schistes verdâtres affleurant dans le thalweg de l'oued El Arbi, nous avons récolté (au point de coordonnées $x = 336,7$; $y = 352,9$, feuille Bouznika au 1/50 000e) un cephalon de Trilobite que M. P. Hupé a déterminé comme un *Bailiella*, genre caractéristique de l'Acadien. On peut alors paralléliser les schistes de Bouznika avec les schistes verts à *Paradoxides* de l'Acadien.

Les « *quartzites* » *d'El Hank* constituent un excellent niveau-repère, bien développé dans la Meseta côtière occidentale où ils marquent un épisode régressif vers le sommet de la série des schistes acadiens à *Paradoxides*.

Cet horizon, formé en réalité de grès feldspathiques et d'arkoses (4), puissant d'environ 100 m au Sud-Ouest de Casablanca (Imfout) (2), atteint 200 m à El Hank, et se termine en biseau vers le Nord-Est (Sidi ben Chakchak).

La coupe du cours inférieur de l'oued Arrimene, en remontant depuis son embouchure, révèle, de bas en haut stratigraphiquement :

a. des schistes verts acadiens à *Paradoxides*;

b. des « quartzites » d'El Hank (100 m environ), montrant à leur partie supérieure des grès grossiers rougeâtres et des traces de glissements sous-marins;

c. un horizon de schistes vert-olive (60 m), très fins, se délitant en un fin gravillon, avec déjà quelques éléments pyroclastiques; dans ces schistes, nous avons récolté, sous la kasbah de Mansouriah, au point de coordonnées $x = 324{,}5$, $y = 351{,}75$, une petite faune de Lingules, d'Orthis et de Trilobites aux affinités encore acadiennes parmi lesquels M. P. Hupé a pu reconnaître un *Parasolenopleura* probable;

d. des grès micro-conglomératiques rouge violacé (60 m); leurs éléments sont essentiellement des feldspaths (albite-oligoclase et orthose altérée) associés à des grains roulés d'une lave vitreuse pseudo-rhyolithique et à des fragments d'une roche sédimentaire montrant de nombreux spicules d'éponges.

Cet horizon repère est localement plus nettement conglomératique et comporte des galets de rhyolite (par exemple au barrage de l'oued Mellah); nous en ferions volontiers la base de l'Ordovicien.

L'attribution à l'Acadien des schistes de Bouznika et des « quartzites » d'El Hank entraîne un certain nombre de conséquences stratigraphiques et tectoniques :

1° elle déplace vers le haut la limite des formations devant être rapportées à l'Acadien en y englobant les « quartzites » d'El Hank; de ce fait, le parallélisme proposé par M. G. Choubert (³) avec « les grès à *Conocoryphe* et Lingules » du Sud marocain, se trouve confirmé;

2° elle permet de paralléliser les schistes de Bouznika avec les schistes verts à *Paradoxides*, si largement répandus au Maroc; les « psammites à Arénicoles » deviennent alors l'équivalent des « psammites » d'El Hank [(¹), p. 15];

3° elle date de l'Acadien l'émission des roches volcaniques de l'oued Rhebar et permet de paralléliser celles-ci avec d'autres de cet âge, en particulier avec celles de Sidi Saïd Maachou étudiées par M. M. Gigout (⁵) et celles du jebel Signit (Sud de l'Ougnat) signalées par M. L. Clariond et Mme Y. Gubler (⁶);

4° du point de vue tectonique, l'attribution à l'Acadien des schistes de Bouznika met en lumière la position en horst (horst de l'oued Rhebar) de ce compartiment structural, compris entre des fractures Nord-Nord-Est et localisé entre deux grabens ordoviciens.

Elle souligne ainsi la tectonique en horst et grabens, caractéristique de cette portion de la Meseta côtière.

(¹) *Mém. Soc. Sci. natur. Maroc*, 1926, p. 14.
(²) *Notes et Mém. Serv. géol. Maroc*, 1951, p. 86.

(3) *Ibid.*, 1956, p. 134.
(4) *C. R. XXe Congr. géol. intern.*, Mexico 1956 (sous presse).
(5) *Bull. Soc. géol. Fr.*, 1956, fasc. 4-5, p. 559-574.
(6) *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 706-708.

(*Service géologique du Maroc, Rabat.*)

PÉTROGRAPHIE. — *Sur un filon d'ankaratrite à mélilite recoupant le granite des Crêtes, près du Valtin (Vosges).* Note de MM. **Albert Siat**, **René Weil** et **Albert Couturier**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Description d'une roche ultrabasique recoupant le granite des Crêtes. Les minéraux constitutifs de cette roche sont ceux qui caractérisent les ankaratrites d'A. Lacroix (1). Cette roche appartient à la même famille que celle dont les représentants sont connus à Essey-la-Côte (2) (près de Lunéville) et à Buggingen (Bade).

L'élargissement de la route départementale (C. D. 23) entre le Valtin et le Grand Valtin (Vosges) a mis au jour un filon d'environ 50 cm de puissance sur une vingtaine de mètres de longueur. Il est bien visible près de la borne hectométrique n° 5, entre les bornes kilométriques 39 et 40. Il est dirigé Nord-Nord-Est-Sud-Sud-Ouest et incliné à peu près de 45° sur l'horizontale. Le granite des Crêtes assez rubéfié est parcouru de fissures subrectilignes sensiblement parallèles au tracé de la route en cet endroit. Son manque de fraîcheur ne nous a pas permis de déceler une action possible de contact du filon. Ce dernier est très altéré aux épontes en une masse verdâtre esquilleuse. Le cœur de la roche est noir, compact, avec un aspect de basalte typique. Sur ce fond noir se détachent de nombreux nodules blancs, de quelques millimètres de côté, constitués par de la calcite et du mésotype dont les cristaux, ne dépassant pas le millimètre de longueur, présentent les faces (110) et (111).

Des lentilles d'olivine sont visibles à l'œil nu et peuvent atteindre exceptionnellement 1 cm de plus grand diamètre.

A la loupe binoculaire on reconnaît de plus quelques paillettes hexagonales de biotite et quelques cristaux trapus de pyroxène brun foncé. La pyrite en très petits cubes donne des taches de limonite aux épontes.

La densité de la portion noire avec ses nodules blancs qu'on ne peut en séparer est d'environ 2,9. La roche est nettement ferromagnétique. Le radiogramme Debye-Scherer de la fraction ferromagnétique extraite de la poudre de la roche broyée et passée au tamis 100 est celui de la magnétite, sans pyrrhotine.

L'examen des lames minces montre que la roche est holocristalline, sa structure est légèrement porphyrique. Les phénocristaux d'olivine, de pyroxène et accessoirement de biotite sont disséminés dans une pâte

formée essentiellement de cristaux aciculaires de pyroxène et de mélilite accompagnés de lapis-lazuli, de biotite, de magnétite, de pyrite et d'un peu de néphéline.

L'olivine parfaitement limpide et incolore se présente sous deux aspects différents. Les cristaux les plus gros, souvent groupés en amas, sont xénomorphes et atteignent 3 à 4 mm de long sur 2 à 3 mm de large. Ils présentent des indices nets de corrosion : leurs bords sont crénelés et la pâte forme des poches dans le cristal. Les cristaux idiomorphes d'olivine sont beaucoup plus nombreux et de taille plus faible. Leur longueur moyenne est de 1 mm.

Les cristaux d'olivine sont pauvres en inclusions. Ils ne renferment que quelques rares grains de magnétite et de pérowskite.

Les gros cristaux xénomorphes d'olivine sont peu serpentinisés. Dans les cristaux idiomorphes, les îlots d'olivine intacte sont de règle dans la masse de serpentine à structure cloisonnée.

Le pyroxène est l'élément le plus abondant de la roche. Il existe en phénocristaux idiomorphes et en cristaux aciculaires constituant la partie essentielle de la pâte et donnant à cette dernière un aspect de structure doléritique.

Les phénocristaux sont rares, tantôt isolés, tantôt groupés en amas. Les plus grands cristaux atteignent 0,3 à 0,4 mm de long sur 0,1 mm de large. Leur coloration est jaune-brunâtre. Le pléochroïsme est faible mais net.

Les pyroxènes aciculaires de la pâte ont une longueur maxima de 0,2 mm. Leur coloration est plus claire que celle des phénocristaux, leur pléochroïsme est à peine discernable.

Les sections parallèles à g' (010) montrent : une teinte violacée, la structure en sablier et une dispersion importante. L'angle d'extinction n_g/c est de 50°. Ces caractères sont ceux d'une augite titanifère.

Les cristaux frais de mélilite sont rares. Les sections perpendiculaires à la base montrent la « structure en chevilles » caractéristique de ce minéral. La réfringence des cristaux frais est assez élevée; leur biréfringence est variable. Certaines sections sont pratiquement isotropes, d'autres présentent une biréfringence atteignant presque celle du quartz. L'allongement apparent [en réalité aplatissement parallèle à la face (001)] des sections de mélilite est positif. Il s'agit donc d'une mélilite très fortement calcique. La plupart des cristaux de mélilite sont transformés en un agrégat fibreux de faible réfringence, la biréfringence restant inchangée; la calcite se substitue aux chevilles.

La biotite de la pâte est xénomorphe. Des cristaux idiomorphes apparaissent au voisinage des amygdales ainsi que dans des nids plus leucocrates formés essentiellement de néphéline, de calcite et d'augite tita-

nifère. Cette biotite idiomorphe brune très claire est bordée d'un liséré brun plus foncé.

Dans la pâte de la roche on reconnaît un minéral isotrope de faible réfringence saupoudré d'un pigment bleu-noirâtre. Il s'agit de lapis-lazuli, car par traitement à l'acide chlorhydrique le dégagement de SH_2 est très net.

La présence d'un sulfure attaquable par ClH n'a pas permis le dosage de CO_2 par les méthodes usuelles. La teneur apparemment élevée en H_2O^+ correspond à la somme H_2O+CO_2. La teneur en SH_2 a été calculée à partir du soufre total : pyrite + sulfure attaquable [4].

Les « paramètres de Niggli » (qui ne font pas intervenir les constituants volatils) sont donnés pour deux roches analogues, à titre comparatif :

Composition chimique.		Paramètres de Niggli.			
	Le Valtin.		Le Valtin.	Essey-la-Côte.	Buggingen [3].
SiO_2	32,20	*si*	56,6	65,3	68
Al_2O_3	8,80	*al*	9	10,6	10
Fe_2O_3	7,65				
FeO	4,85	*fm*	56,7	55,1	60
MgO	15,00				
CaO	14,60				
Na_2O	3,20	*c*	27,4	29,8	25
K_2O	1,25	*alk*	6,74	4,43	5
TiO_2	2,00	*k*	0,2	0,103	0,31
P_2O_5	0,40				
MnO	0,05	*mg*	0,69	0,75	0,65
SH_2	1,90				
H_2O^+	7,55				
H_2O^-	0,70				
TOTAL	100,15				

On remarquera également l'analogie de la composition chimique de la roche du Valtin avec celle des polzénites de Saxe qui sont les termes extrêmes des ankaratrites.

(1) A. LACROIX, *Comptes rendus*, **163**, 1916, p. 256.
(2) A. LACROIX, *Bull. Soc. Franç. Min.*, **41**, 1918, p. 64.
(3) W. WIMMENAUER, *Mitt. Bl. bad. geol. Landesanstalt*, 1951, p. 117.
(4) Cette analyse a été effectuée par M.-P. Lapadu-Hargues.

VULCANOLOGIE. — *L'éruption du volcan Mugogo au Kivu.*

Note (*) de M. MARCEL VERHAEGHE, présentée par M. Pierre Pruvost.

Le 1er août 1957, une éruption volcanique a eu lieu dans la région centrale des volcans Virunga (Kivu, Congo Belge), près de la frontière de l'Uganda, dans un secteur ayant toujours été considéré comme dormant.

Aucune éruption n'y a été signalée depuis l'arrivée des européens; un survol permet toutefois de constater des différences dans la végétation, montrant des coulées pouvant dater de moins d'un siècle.

Le nouvel appareil, nommé Mugogo, s'est formé à 11 km au Nord du Visoke, vers l'altitude de 2 350 m, au bord d'un plateau joignant les pentes inférieures des grands volcans à l'escarpement oriental du graben.

L'éruption, précédée de tremblements de terre, a commencé très brusquement et, en 42 h, a émis 750 000 m^3 de matières solides, se répartissant en un cône de 120 m de longueur et 40 m de hauteur et une coulée de 1100 m. Trois cratères d'explosion s'orientent selon une droite Est-Ouest.

Le matériel volcanique comporte deux types : une lave compacte formant la semelle de la coulée et des bombes massives, sphériques, pouvant atteindre 40 cm de diamètre et une lave vacuolaire représentée par des bombes et cendrées ainsi que par l'accumulation de lave scoriacée couvrant la coulée.

Il y a identité de composition chimique et de densité (3,1) entre les deux types physiques de la lave.

Les phénocristaux d'olivine et de clinopyroxène prédominent dans la pâte; on voit aussi de la mélinite (akermanite + gehlenite), et très peu de leucite; quant à la néphéline calculée, elle se trouve entièrement à l'état potentiel dans le verre.

Le diagramme de poudres montre l'absence de pérovskite. Les sublimés sont localement très abondants et se composent presque uniquement de chlorures de sodium et de potassium.

Les analyses chimiques suivantes ont été réalisées au laboratoire du Service Géologique de Bukavu par Polomé.

Analyse chimique.	A.	B.	C.	D.	E.	Moyenne.
SiO_2	40,04	40,15	40,37	40,72	41,06	40,55
TiO_2	2,61	2,71	2,50	2,76	2,80	2,67
Al_2O_3	9,62	9,58	8,61	9,58	10,89	9,68
Fe_2O_3	5,68	9,57	4,69	3,99	4,70	4,77
FeO	6,19	1,95	7,33	7,62	6,13	6,82
MnO	0,21	0,22	0,23	0,27	0,27	0,25
P_2O_5	1,45	1,50	1,37	1,45	1,29	1,39
MgO	11,98	12,21	13,03	12,68	10,87	12,14
CaO	15,62	15,25	15,04	15,06	14,80	15,13
Na_2O	3,67	4,08	3,64	3,50	3,61	3,61
K_2O	2,50	2,17	2,13	2,25	2,25	2,28
H_2O^+	0,41	0,25	0,27	0,38	0,54	0,40
H_2O^-	0,03	0,01	0,03	–	0,08	0,03
CO_2	0,06	0,04	0,20	0,11	0,05	0,11
Totaux	100,05	99,69	99,44	100,37	99,34	99,83

Normes.	A.	B.	C.	D.	E.	Moyenne.
Or	–	–	–	–	–	–
Ab	–	–	–	–	–	–
An	2,4	1,4	0,8	3,8	6,9	3,4
Le	11,6	10,1	9,9	10,5	10,4	10,6
Ne	16,8	18,7	16,7	16,0	16,5	16,5
	(30,8)	(30,2)	(27,4)	(30,3)	(33,8)	(30,5)
Di *c*	17,1	19,6	18,4	17,4	19,8	18,2
Di *m*	13,8	16,9	14,0	12,9	15,6	14,1
Di *f*	1,3	–	2,5	2,7	1,9	2,1
	(32,2)	(36,5)	(34,9)	(33,0)	(37,3)	(34,4)
Cl *m*	11,3	9,5	13,0	13,1	8,1	11,4
Cl *f*	1,1	–	2,6	3,0	1,0	1,9
	(12,4)	(9,5)	(15,6)	(16,1)	(9,1)	(13,3)
Cs	7,6	5,0	6,0	6,0	3,3	5,7
Mt	8,2	–	6,8	5,8	6,8	6,9
Il	4,9	4,6	4,8	5,2	5,3	5,1
Ap	3,4	3,6	3,2	3,4	3,0	3,3
Cc	0,1	0,1	0,4	0,2	0,1	0,2
	(68,8)	(69,4) (*)	(71,7)	(69,7)	(64,9)	(68,9)
Totaux	99,6	99,6	99,1	100,0	98,7	99,4
Eau	0,44	0,26	0,30	0,38	0,62	0,43

(*) Avec $h_m = 9{,}6$ et $p_f = 0{,}5$.

Échantillons du Mogogo. — *Analyses :*

A. Bombe massive [Serv. Géol. : SA 35.12 (*a*) 277.ECH.3].
'IV.'9.1'.'4.[2.(2) 3.'3.2];

B. Lave scoriacée rubéfiée [Serv. Géol. : SA 35.12 (*a*) 277.ECH.12].
IV.9.1.4[2.2.3.1'];

C. Lave massive de la coulée [Serv. Géol. : SA 35.12 (*a*) 277.ECH.16].
IV.9.1.4.['2.(2) 3.(2) 3.2];

D. Lave compacte de la coulée [Serv. Géol. : SA 35.12 (*a*) 277.ECH.16].
IV.8 (9).(1) 2.4['2.(2) 3.2 (3).2];

E. Bombe vacuolaire [Serv. Géol. : SA 35.12 (*a*) 277.ECH.8].
'IV.8.2.4.[2.2.(2) 3.2].

La lave est une ankaratrite; cette roche a déjà été signalée de rares fois dans d'anciennes coulées des Virunga, mais aucune éruption historique n'en semble connue, même en dehors de cette région (Madagascar, etc.).

Le Mugogo aurait donc été le premier volcan historique à produire une ankaratrite.

Une étude plus détaillée de l'éruption du Mugogo sera vraisemblablement publiée par l'Institut des Parcs Nationaux du Congo Belge, dans le courant de l'année.

(*) Séance du 12 mai 1958.

(*Service Géologique du Congo Belge et du Ruanda-Urundi, Institut des Parcs Nationaux du Congo Belge.*)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Sédimentation dans l'estuaire de la Loire pendant la crue de mars* 1957. Note (*) de M. **Léopold Berthois**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les nouvelles observations faites pendant la crue de mars 1957 ont complété et confirmé les résultats de 1955 et montré le rôle prépondérant des crues fluviales dans la sédimentation estuarienne de la Loire.

Les observations faites dans l'estuaire de la Loire pendant la crue du fleuve en mars 1957 avaient essentiellement pour but de compléter les données acquises lors des crues de janvier et février 1955 (1).

La durée plus grande de l'éclairement a permis de faire à tous les postes des observations d'au moins 10 h, parfois même de plus de 12 h.

Pour permettre la comparaison avec les résultats de 1955, les mesures ont été faites aux mêmes points. En outre, au Sud de la Pointe Saint-Gildas, un autre poste d'observation a été placé pour étudier la migration possible des sédiments vers la baie de Bourgneuf.

Les positions des postes et les conditions fluviales et océaniques sont indiquées dans le tableau suivant :

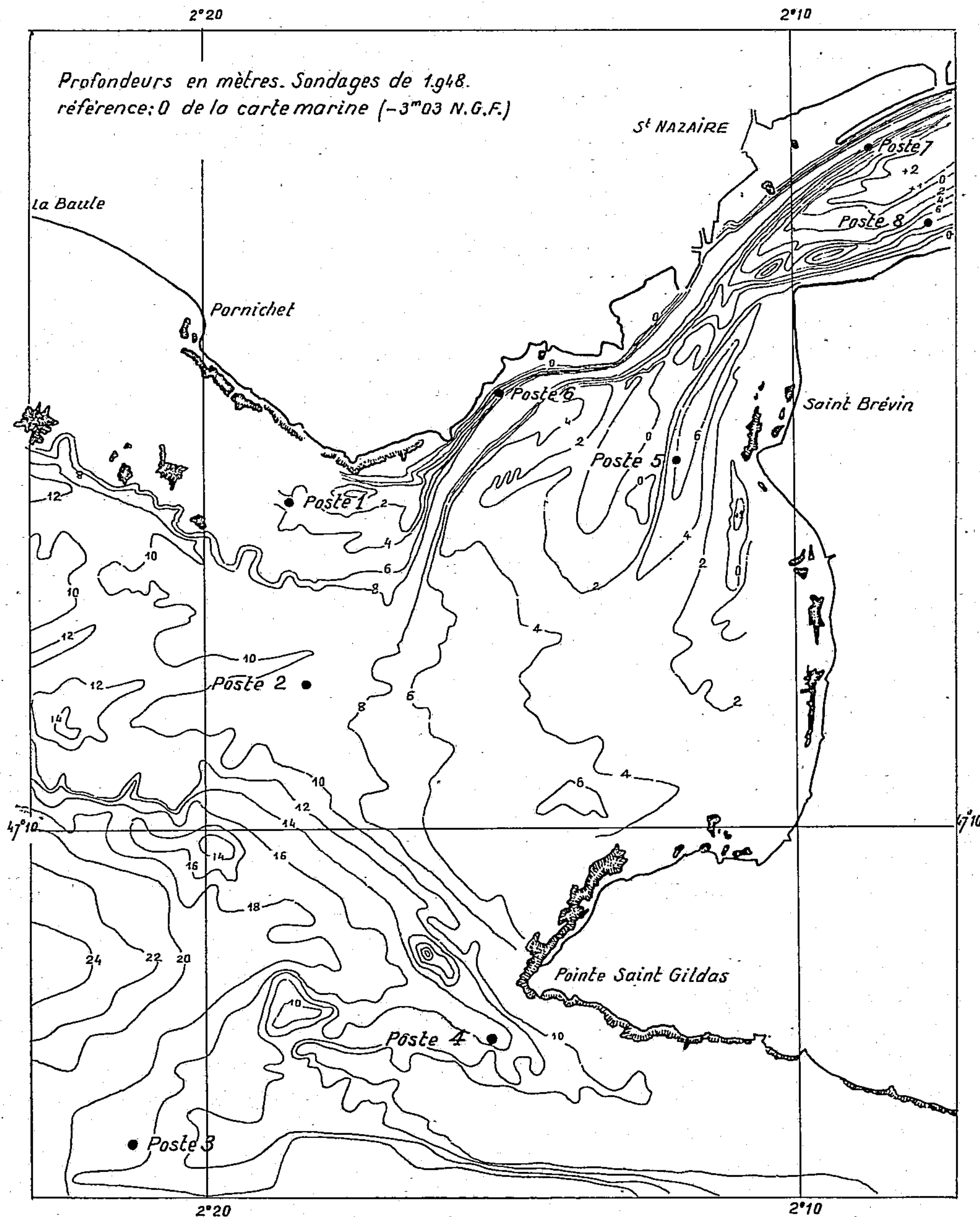
N° des postes.	Date en mars 1957.	Lieu.	Crue de mars 1957. Débit du fleuve (m³/s).	Coefficient de marée.
1........	4	Tourelle du Petit Charpentier	3 820	89–88
2........	4	Bouée de l'Euler		
3........	5	Bouée S. N. 3	3 750	86–83
4........	5	Sud du sémaphore de Saint-Gildas		
5........	6	Chenal de la Truie (Sud)	3 030	80–76
6........	6	Bonne Anse (Chenal Nord)		
7........	7	Bouée Montoir	2 630	71–66
8........	7	En face du marégraphe de La Grognais		

Les observations ont porté sur la turbidité des eaux (788 mesures), la salinité (331 dosages), les vitesses de courants (882 mesures) et les températures de l'air et de l'eau.

Les observations de mars 1957 aux quatre postes situés à l'entrée de l'estuaire (voir *fig.*) : Petit Charpentier, Bouée de l'Euler, Bouée S. N. 3, Pointe Saint-Gildas, ont montré que :

1° Les eaux douces apportées par le fleuve restent en surface, tandis que les eaux océaniques, plus salées, forment la couche inférieure. A mesure

que l'eau s'éloigne, cette couche moins salée et plus turbide s'amincit considérablement et rapidement.



2° Les sédiments fins transportés en suspension ne sont pas uniformément répartis dans l'ensemble de la masse d'eau qui sort de l'estuaire en jusant. Ils sont cantonnés à la surface de celle-ci.

3° Les sédiments plus grossiers (60 μ à 2 mm) qui peuvent être trans-

portés en suspension, ainsi que la plus grande partie des matériaux fins (< 60 μ) également transportés en suspension, restent dans l'estuaire et s'y déposent.

Ces faits sont venus confirmer les résultats d'une étude statistique sur l'envasement de l'inflexion de Belle-Ile ([2]) qui avait montré que les envasements ne devaient jamais se produire sans une crue préliminaire au cours de l'hiver ou du printemps précédent. Je noterai à nouveau que ces résultats sont en contradiction formelle avec l'hypothèse d'un apport sédimentaire marin important.

La comparaison des résultats de mars 1957 avec ceux de 1955 a mis en évidence les points suivants :

1° L'importance de la turbidité des eaux apparaît en liaison étroite avec la durée et l'intensité de la crue du fleuve. Ce résultat pouvait être pressenti d'après les observations faites à Mauves ([3]), mais il montre que le « bouchon vaseux » totalise les apports de l'amont pendant la crue et, par conséquent, que la fraction évacuée en mer est peu importante.

2° Les eaux turbides s'avancent d'autant plus loin dans l'océan que le débit fluvial est lui-même plus important.

3° Une crue d'importance moyenne comme celle de mars 1957 paraît apporter peu de sédiments dans la Baie de Bourgneuf, mais il est vraisemblable qu'au cours d'une crue plus forte l'apport sédimentaire y soit plus considérable.

4° La sédimentation est particulièrement active dans le Chenal Sud (La Grognais) où les eaux du fond sont immobiles pendant près de 7 h en jusant, alors que les eaux de surface s'écoulent à des vitesses pouvant atteindre 1,40 m/s.

5° Enfin, lors de la crue de 1957, le maximum de turbidité des eaux se situait aux abords du poste du Chenal de la Truie, tandis qu'en 1955 il paraissait situé en aval de ce point.

(*) Séance du 12 mai 1958.
([1]) L. Berthois, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1065.
([2]) L. Berthois, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 141.
([3]) L. Berthois, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 814.

(*École Nationale d'Agriculture de Rennes.*)

MAGNÉTISME TERRESTRE. — *Sur l'aimantation de basaltes de Madagascar.* Note de MM. **Alexandre Roche, Louis Cattala** et **Jacques Boulanger**, présentée par M. Charles Maurain.

L'étude de l'aimantation naturelle de basaltes crétacés de Madagascar montre que cette aimantation a les caractères d'une aimantation thermorémanente. On en déduit que le champ magnétique terrestre à Madagascar devait avoir au Turonien une direction analogue à sa direction actuelle.

Quinze échantillons orientés de basaltes ont été récoltés par deux d'entre nous aux emplacements suivants :

Diego-Suarez, Nosy-Bé, Antalaha, Sambava, Samanavaka (au Sud d'Analalava), Manakara.

Ces échantillons appartiennent à des coulées bien datées :

— Celles de Diego-Suarez et de Nosy-Bé du Quaternaire;

— Toutes les autres du Crétacé (étage Turonien).

Les échantillons du Crétacé ont été prélevés dans des carrières ou des tranchées de routes, à plusieurs mètres au-dessous de la surface naturelle du sol. Au contraire, les échantillons quaternaires proviennent d'affleurements à la surface même du sol.

L'étude de ces basaltes a été exécutée dans les laboratoires de l'Institut de Physique du Globe du Puy-de-Dôme.

Pour tous les échantillons, les mesures initiales de l'aimantation ont été suivies de deux mesures complémentaires, à 15 jours d'intervalle, destinées à vérifier la stabilité magnétique selon la méthode d'E. Thellier.

Les échantillons de Samanavaka, quatre échantillons de Manakara et un échantillon de Sambava se sont montrés stables.

Les échantillons de Diego-Suarez, Nosy-Bé, Antalaha, un échantillon de Manakara et un échantillon de Sambava se sont montrés légèrement instables.

Pour trois échantillons crétacés stables et pour trois échantillons quaternaires on a exécuté des chauffages à températures progressivement croissantes suivis de refroidissements en champ nul. Après chaque refroidissement l'aimantation résiduelle a été mesurée.

Les faits suivants ont été observés :

— Pour les échantillons quaternaires la perte d'aimantation intervient dès le premier chauffage; de plus, au cours des chauffages successifs, il y a rotation continue du vecteur aimantation résiduelle par rapport à la direction de l'aimantation initiale.

— Pour les échantillons crétacés on n'observe encore aucune perte d'aimantation après chauffage à 300°; l'aimantation diminue ensuite progressivement au cours des chauffages ultérieurs, le vecteur aimantation résiduelle gardant la direction de l'aimantation initiale.

— La température à laquelle il y a disparition totale de l'aimantation est comprise entre 500 et 670° pour tous les échantillons, mais légèrement variable de l'un à l'autre.

D'après les lois de L. Néel (1) et celles de E. Thellier (2) relatives aux aimantations, nous concluons que l'aimantation naturelle de nos échantillons de basaltes quaternaires a une origine complexe : l'aimantation thermorémanente s'y trouve mélangée à une aimantation rémanente visqueuse et à des aimantations rémanentes isothermes. Sa direction ne

correspond donc pas à celle du champ magnétique terrestre au moment du refroidissement de la roche.

Ceci confirme les résultats obtenus antérieurement en Auvergne par l'un de nous ([3]) et montre qu'il est généralement impossible d'utiliser les affleurements superficiels de basalte pour la recherche du champ terrestre fossile, quelle que soit la région étudiée.

Au contraire l'aimantation naturelle des échantillons crétacés stables a les caractères d'une aimantation thermorémanente ([4]), ([5]). Sa direction doit reproduire celle du champ magnétique terrestre au moment du refroidissement des basaltes.

Nous donnons ci-dessous pour chaque emplacement les valeurs correspondant à la moyenne des échantillons stables, et parallèlement les valeurs correspondant au champ terrestre actuel.

	Aimantation des basaltes.		Champ actuel.	
Lieu.	Inclinaison.	Déclinaison.	Inclinaison.	Déclinaison.
Sambava	— 50°	15° Est	— 47°	10° Ouest
Samanavaka	— 48°	18° Ouest	— 49°	10° »
Manakara T. P.	— 71°	29° Est	— 61°	15° »
» Eiffel	— 68°	9° Ouest	»	» »
» Ludwig	— 70°	51° Est	»	» »

La comparaison montre que les écarts existant entre les déclinaisons observées pour l'aimantation des basaltes et la déclinaison du champ terrestre actuel n'ont aucun caractère systématique ni en sens, ni en grandeur; les écarts relatifs aux inclinaisons n'ont pas non plus de caractère systématique, et sont, dans l'ensemble, particulièrement faibles.

Alors que les mesures faites jusqu'à présent sur les basaltes de Rhodésie (Jurassique) ([6]), du Deccan (Crétacé) ([7]), d'Australie (Éocène) ([8]) ont montré l'existence d'aimantations de directions très différentes de celles du champ terrestre actuel aux lieux considérés, les basaltes que nous avons examinés conduisent à l'idée qu'à la fin de l'époque crétacée le champ magnétique terrestre avait à Madagascar une direction assez analogue à sa direction actuelle.

([1]) *Ann. Géophys.*, 5, 1949, p. 99-136.
([2]) *Ann. I. P. G.*, Paris, 16, 1938, p. 157-302.
([3]) A. Roche, *Thèse*, Paris, 1953.
([4]) J. Roquet, *Thèse*, Paris, 1953.
([5]) F. Rimbert, *Thèse*, Paris, 1958.
([6]) A. E. M. Nairn, *Nature*, 178, 1956, p. 935-936.
([7]) J. A. Clegg, E. R. Deutsch, C. W. F. Everitt et P. H. S. Stubbs, *Phil. Mag. Sup.*, 6, n° 22, 1957, p. 219-231.
([8]) E. Irving et R. Green, *Geophys. J. Roy. Ast. Soc.*, 1, n° 1, 1958, p. 64-72.

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Aspects de l'aurore observée à la base Dumont-d'Urville en Terre Adélie.* Note de M. **Gilbert Weill**, présentée par M. Pierre Lejay.

L'étude statistique des observations visuelles de l'aurore en Terre Adélie au cours de l'année 1957 montre une propriété des arcs passant à proximité de la station. La direction moyenne de ces arcs est fonction de l'heure. Ils restent sensiblement dirigés vers le Soleil.

Dans le cadre de la participation française à l'Année Géophysique Internationale, un observatoire géophysique était créé au cours des premiers mois de l'année 1957 en Terre Adélie, à la base Dumont-d'Urville (coordonné es géographiques : 140° 01'E, 66°40' S; coordonnées géomagnétiques : 231° E, 75° 39' S).

Le programme comportait entre autres des observations visuelles systématiques de l'aurore australe qui furent entreprises par M. J. Daguillon et l'auteur, dès la fin de l'été antarctique. Ces observations furent effectuées pendant toute la période d'hiver, chaque fois que la nébulosité le permettait, la lune étant couchée; elles avaient lieu toutes les demi-heures, tous les quarts d'heure, ou même plus fréquemment suivant l'activité.

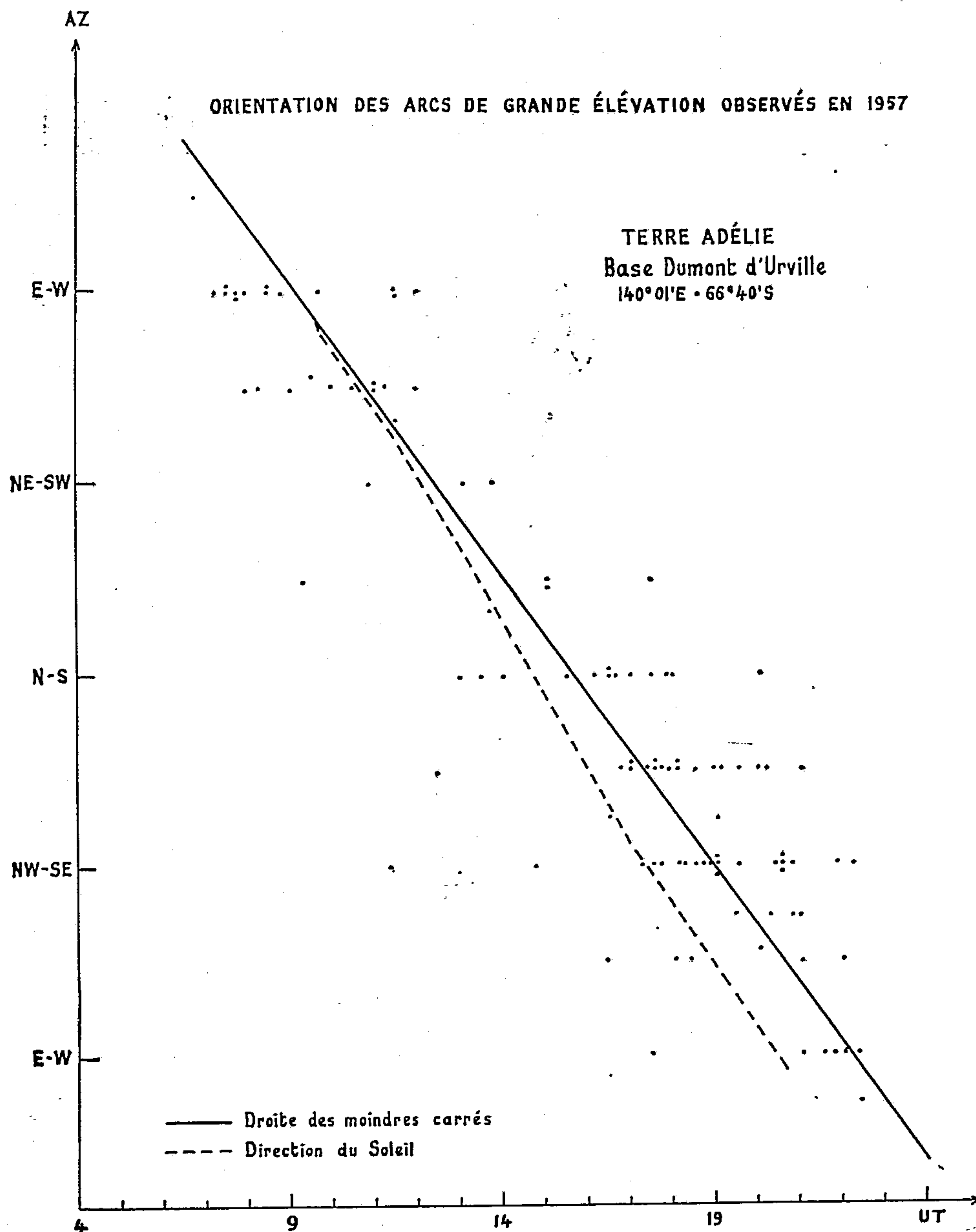
Après examen des observations d'autres stations, il semble que l'aurore en Terre Adélie présente des aspects très particuliers, peut-être liés à la position de la station à l'intérieur de la zone aurorale. Il était souvent difficile de ranger les formes observées dans la classification internationale des types d'aurores. Ainsi, avons-nous vu à deux reprises une sorte d'arc homogène, passant par le zénith et à 5 degrés de l'horizon environ, dont la forme — compte tenu de la perspective — était grossièrement circulaire. Quelquefois des arcs homogènes, intenses, élevés, se déformant rapidement s'enroulaient sur eux-mêmes en tourbillonnant.

Des arcs courts et intercroisés ou convergents, des arcs présentant un angle de 90° étaient plus fréquents. Enfin, l'absence du type « flaming aurora », l'extrême rareté des phénomènes colorés, la faible brillance et la grande fugacité de la plupart des aurores observées méritent d'être signalées.

Le secteur du ciel le plus fréquemment intéressé par l'aurore correspond à la portion de la zone aurorale visible depuis la station; c'est le Nord-Nord-Est, à moins de 15 degrés d'élévation.

Presque toutes les nuits d'observation, des arcs auroraux homogènes passant près du zénith étaient vus une ou plusieurs fois. Ces arcs, toujours assez fugitifs, tantôt franchissaient le zénith en se déplaçant rapidement, tantôt apparaissaient et disparaissaient sur place. Ils duraient très rare-

ment plus d'une demi-heure. Leur couleur était très généralement verdâtre; ils montraient souvent une courbure marquée. De faible extension, ils allaient rarement d'un horizon à l'autre. Exceptionnellement, ils persis-



tèrent suffisamment pour qu'un mouvement de rotation dans le sens du soleil devint sensible.

La représentation des orientations observées en fonction de l'heure montre qu'il doit exister une variation systématique.

Sur la figure tout arc individuel passant à moins de 30 degrés du zénith est représenté par un point; son orientation initiale Az est portée en fonction de son heure de première observation U. T. L'évaluation de la direction se faisait visuellement et était notée à $\pi/8$ près.

La précision de cette évaluation est insuffisante pour que l'utilisation des paramètres géomagnétiques soit significative.

Ce graphique montre que les arcs auroraux apparaissant près du zénith de la station présentent une rotation systématique de grande amplitude en fonction de l'heure. Ils restent approximativement orientés vers le soleil. On remarque, d'autre part, que ces arcs sont beaucoup plus fréquents dans la deuxième partie de la nuit, principalement au début du crépuscule du matin (63 % après 16 h T.U.-02 h locale).

L'existence du phénomène de rotation avait été signalée par Sir Douglas Mawson (1) d'après les observations de Cap Denison, 1912-1913. Il semble avoir été oublié depuis; l'Ouvrage de Störmer (*The Polar Aurora* 1956) n'en fait pas mention.

(1) D. Mawson, *Australasian Antarctic Expédition* 1911-1914, *Records of the Aurora Polaris*, 1925, p. 179 à 182.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Évolution des acides aminés libres dans des fragments de tubercules de topinambours cultivés in vitro.* Note de MM. **Henri Duranton** et **Georges Morel**, présentée par M. Raoul Combes.

Nous avons précédemment signalé la teneur extrêmement élevée en arginine du tubercule de Topinambour au cours du repos hivernal et sa disparition rapide au départ de la végétation. Nous avons songé à étudier l'évolution des acides aminés libres dans les tissus de cet organe au cours de la croissance, et avons pour cela utilisé la technique classique des cultures de tissus.

Des fragments de parenchyme vasculaire, d'environ 500 mg, prélevés aseptiquement au cours de l'hiver, donc riches en arginine, sont mis en culture suivant la méthode de R. J. Gautheret (1) et maintenus à 25° dans une salle éclairée pendant 12 h. On sait que, pendant tout l'hiver, le tissu du parenchyme vasculaire de topinambour ne renferme pas d'auxine (2) et est incapable de proliférer sur des milieux qui en sont dépourvus. Par contre, lorsqu'on ajoute au milieu nutritif une auxine à des concentrations variant de 10^{-6} à 10^{-8}, on observe une croissance vigoureuse. Nos cultures se développent en présence d'acide naphtalène acétique à la concentration de 3.10^{-7} et des lots témoins sont mis en culture sur des milieux ne renfermant aucune substance de croissance.

Des prélèvements sont exécutés 2 et 6 jours après la mise en culture, les acides aminés extraits suivant la technique que nous avons signalée précédemment ([3]) et leur détermination qualitative et quantitative effectuée

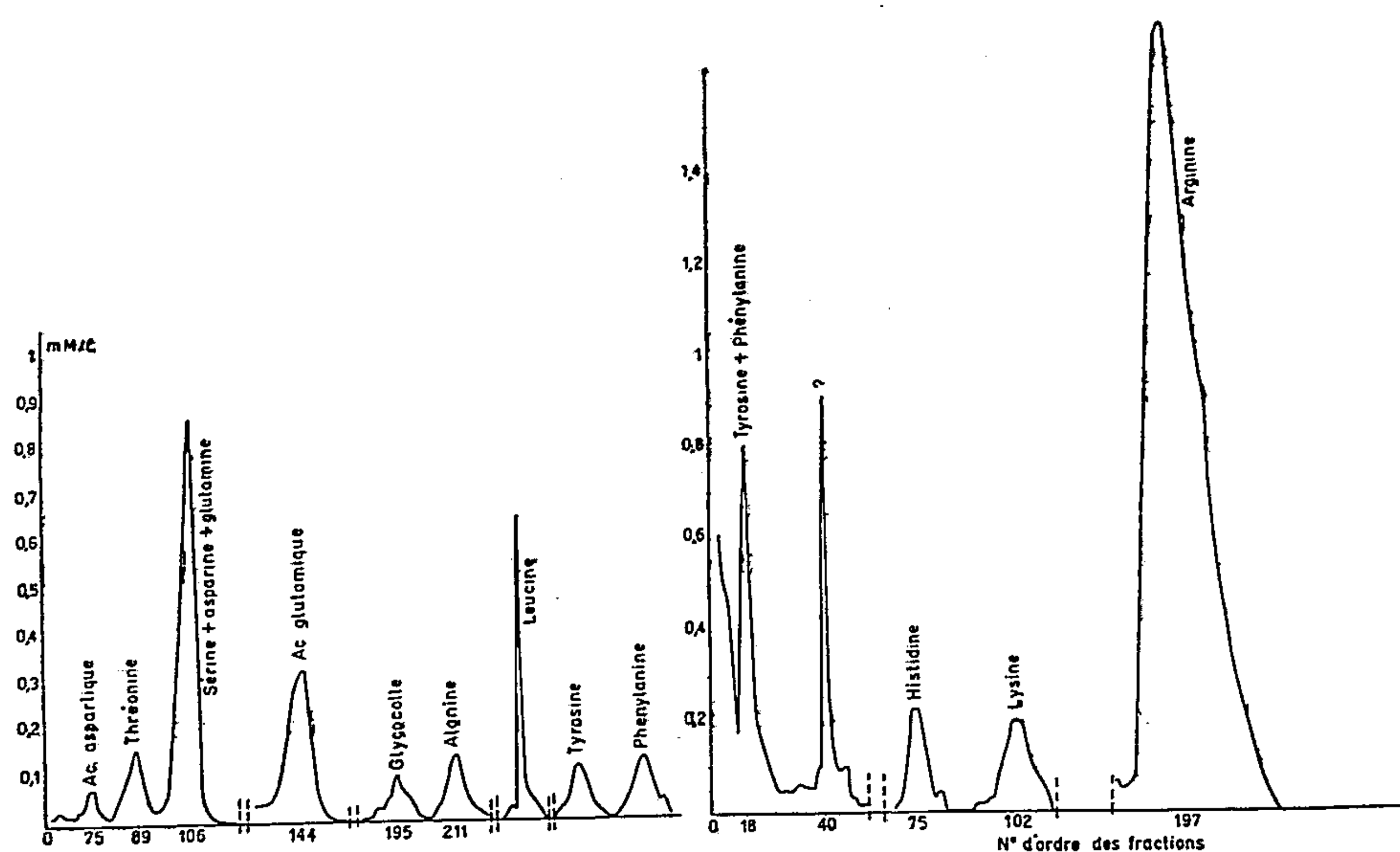


Fig. 1. — Composition en acides aminés libres de fragments de tubercules de topinambour pendant le repos hivernal avant la mise en culture. Temps = 0.

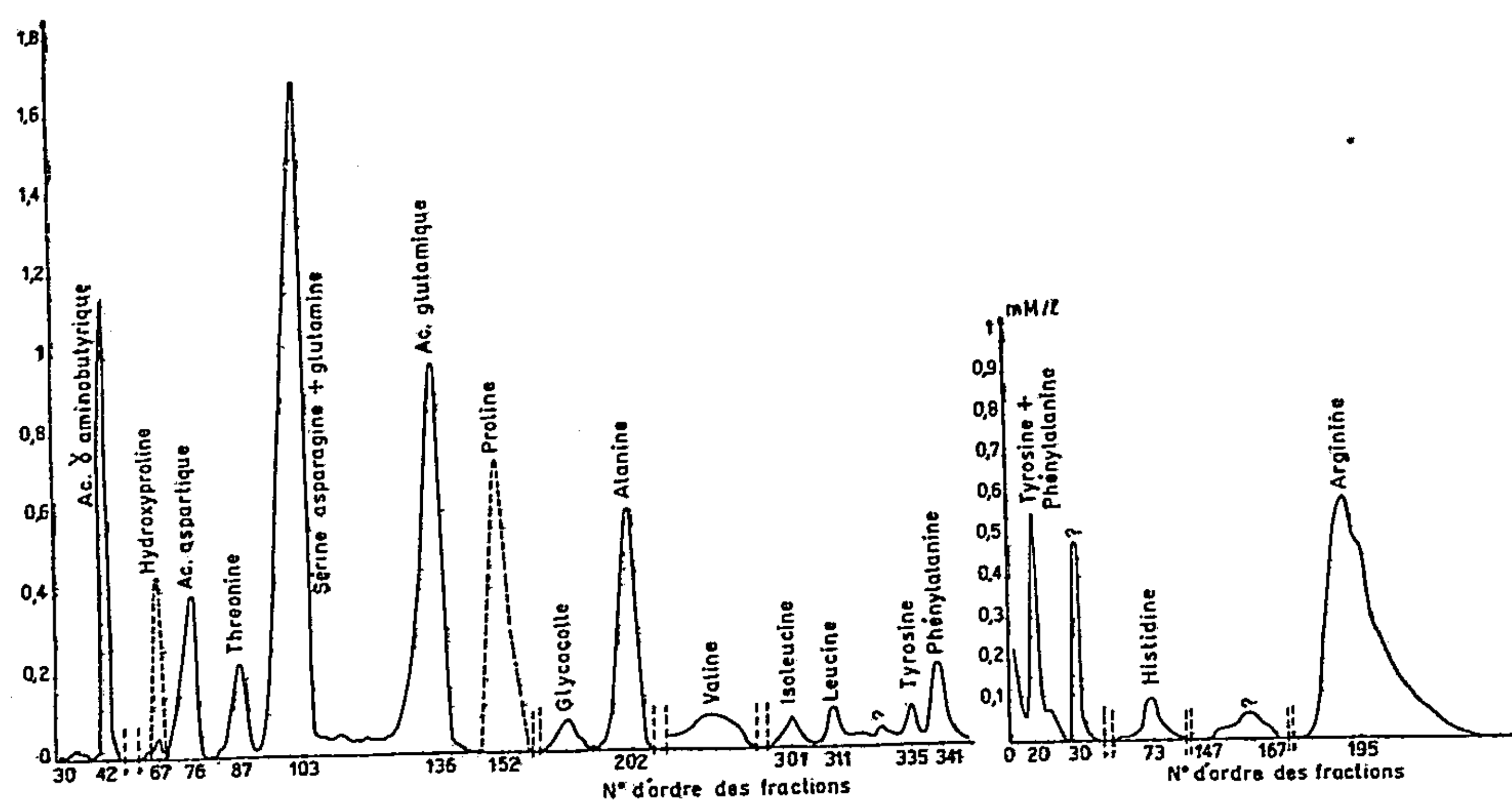


Fig. 2. — Composition en acides aminés libres de fragments de tubercules de topinambour pris au stade de repos hivernal et cultivés *in vitro* pendant 2 jours. Temps = 2 jours.

suivant la méthode de Moore et Stein ([4]) par chromatographie sur colonne de résine polystyrène sulfonée.

Ces dosages, consignés dans les graphiques ci-contre (*fig.* 1, 2, 3) confir-

ment la teneur élevée en arginine du tubercule au repos, teneur qui, précédemment, avait été déterminée par la réaction de Sakaguchi.

Cet amino-acide représente ici 78 % de l'azote aminé soluble. Cette teneur demeure constante tant que le tubercule reste au repos et des

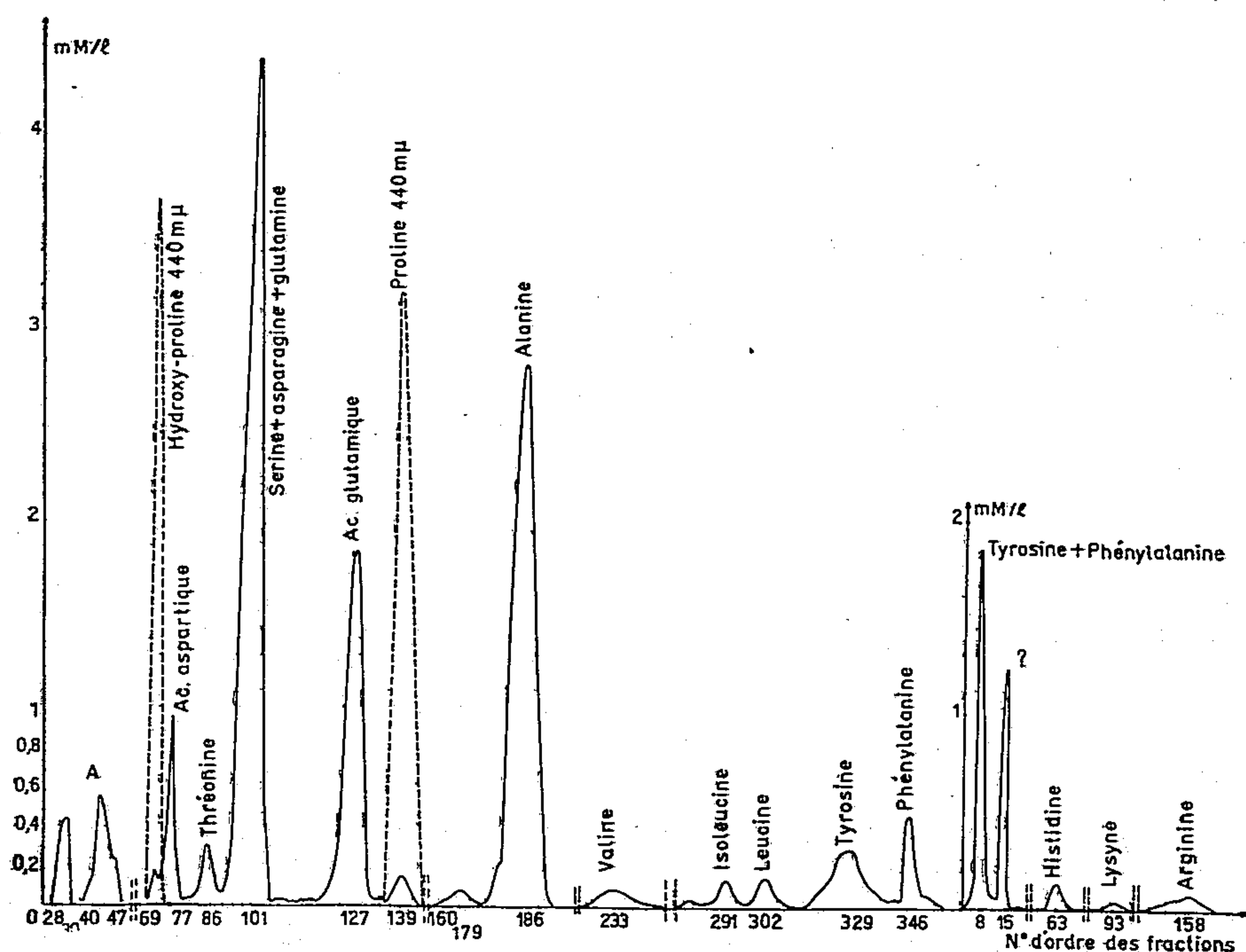
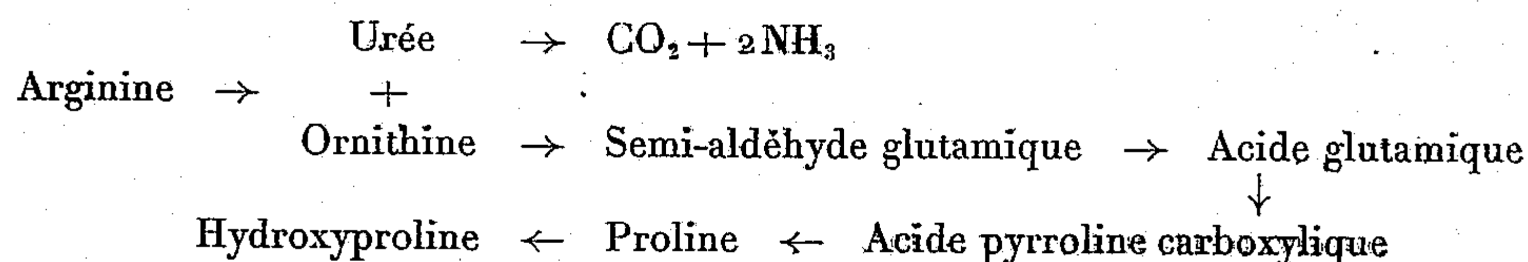


Fig. 3. — Composition en acides aminés libres de fragments de tubercules de topinambour pris au stade de repos hivernal et cultivés *in vitro* pendant 6 jours. Temps = 6 jours.
A, substances non identifiées donnant une réaction colorée jaune avec la ninhydrine.

dosages effectués sur les cultures témoins, dépourvues d'auxine, montrent que, après un mois de culture, la répartition des acides aminés n'a pas sensiblement varié. En présence d'acide naphtalène acétique par contre, l'évolution de l'arginine est extrêmement rapide. Après 2 jours de culture, elle passe de 78 à 50 % (*fig.* 2) et après 6 jours (*fig.* 3) elle tombe à 4 %. Corrélativement, on voit apparaître de la proline et de l'hydroxyproline qui n'existaient pas au départ et augmenter les quantités d'alanine, d'acides glutamique et aspartique et de leurs amides.

Ces variations nous laissent penser que l'arginine subit dans les tissus de topinambour des transformations analogues à celles qui ont été observées dans le foie des animaux supérieurs ou chez certains microorganismes.



Nous nous proposons actuellement de vérifier cette hypothèse.

(1) *Manuel Technique de Cultures des Tissus*, Paris, 1942.
(2) Z. Kulescha, *Thèse*, Paris, 1951.
(3) H. Duranton, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2655.
(4) *Biol. Chem.*, 192, 1951, p. 663.

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Recherche de phytoagglutinines dans les graines de trois espèces de* Tetragonolobus (*Légumineuse*). Note (*) de Mlle **Andrée Tétry**, Mme **Éliane Sutton** † et M. **Jean Moullec**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Après la mise en évidence de phytoagglutinines dans les graines, les gousses et les feuilles de *Sophora japonica* L., nous avons entrepris l'examen des graines de *Tetragonolobus purpureus* L., *Tetragonolobus Requieni* Fisch. et Mey., *Tetragonolobus siliquosus* Roth.

A partir de graines obtenues à la graineterie du Muséum d'Histoire Naturelle, nous avons préparé des extraits; la technique est toujours la même :

Les graines écrasées finement sont mélangées avec de l'eau physiologique à 0,9 % dans la proportion environ de 10 %. Après agitation, on laisse macérer pendant 36 ou 48 h. Sur le liquide clair, obtenu après centrifugation, sont pratiqués les tests d'agglutination. Ils sont faits sur plaque d'opaline ou en microtubes, en mélangeant une goutte d'extrait et une goutte de suspension à 2 % de globules rouges humains, normaux, lavés, appartenant aux groupes sanguins A_1, A_2, B et O.

Les extraits de graines de *T. Requieni* et de *T. siliquosus*, n'ont exercé aucune action sur les divers groupes de globules, aux températures de 4, 12 et 37°. Les graines de ces deux espèces ne possèdent donc pas d'agglutinines à l'égard de ces globules rouges.

En revanche les extraits de graines de *T. purpureus* renferment une agglutinine anti-H tout à fait spécifique.

1° *Essais systématiques.* — Les premiers essais d'agglutination sur les globules A_1, A_2, B, O, montrent une très forte agglutination des globules O et une agglutination légèrement moins forte des globules A_2 et pas d'agglutination des globules A_1 et B. Pour confirmer ces indications, des essais systématiques ont été faits sur 61 types de globules comprenant 30 échantillons A(26 A_1 et 4 A_2), 10 échantillons O, 10 échantillons B et 11 échantillons AB(9 A_1B et 2 A_2B). Les quatre échantillons A_2 et les 10 échantillons O sont nettement agglutinés, alors que tous les autres globules ne le sont pas.

2° *Titrage en microtubes aux trois températures 4, 12 et 37°.* — Ainsi que le montre le tableau, l'optimum thermique est à 4° et à 12°; à 37°, le titre de l'agglutinine est nettement plus faible.

Globules.		Extrait pur.	1/2.	1/4.	1/8.	1/16.	1/32.
4°	A_1	—	—	—	—	—	—
	A_2	+++	+++	++	+	—	—
	O	+++	+++	+++	++	(+)	—
	B	—	—	—	—	—	—
12°	A_1	—	—	—	—	—	—
	A_2	+++	+++	++	(+)	—	—
	O	+++	+++	+++	++	(+)	—
	B	—	—	—	—	—	—
37°	A_1	— h	— h	—	—	—	—
	A_2	++	(—)	—	—	—	—
	O	+++h	++h	—	—	—	—
	B	— h	— h	—	—	—	—

+++, ++, +, (+), (—), — : agglutination forte à agglutination nulle;
h : hémolyse.

L'agglutinine anti-H est donc une agglutinine froide.

3° *Essais d'absorption avec des salives d'indivus sécréteurs et non sécréteurs.* — L'extrait suffisamment absorbé par la salive de sujets O sécréteurs, n'agglutine plus les globules O. La même expérience répétée avec la salive de sujets O non sécréteurs, donne des résultats différents : les globules O sont agglutinés, ce qui prouve qu'il n'y a pas eu d'absorption. Donc la salive des sujets O sécréteurs absorbe et celle des sujets O non sécréteurs n'absorbe pas. La salive de sujets A sécréteurs absorbe, mais pas totalement; elle absorbe certainement davantage que celle des sujets A non sécréteurs.

4° *Modification du titre de la phytoagglutinine avec le temps.* — L'extrait de graine est conservé au congélateur pendant cinq mois. Il manifeste toujours une action spécifique sur les globules O et A_2, mais le titre de l'agglutinine anti-H a sensiblement baissé; l'agglutination ne se produit qu'avec l'extrait pur ou dilué au 1/2, alors que primitivement la dilution au 1/16 agglutinait encore faiblement.

(*) Séance du 12 mai 1958.

PHYSIOLOGIE. — *Influence de l'administration d'auréomycine sur la manifestation des effets biologiques du lactose.* Note de Mlle **Yvonne Dupuis** et M. **Paul Fournier**, présentée par M. Robert Courrier.

On a supposé que les fermentations intestinales étaient à l'origine des effets du lactose sur l'utilisation du calcium. Cependant l'action du lactose sur la composition des urines et sur le degré de minéralisation du jeune Rat n'est pas modifiée par l'administration d'auréomycine qui perturbe le développement de la flore intestinale.

L'incorporation de lactose au régime du jeune Rat cause : une stimulation du développement de certaines portions du tube digestif [1], un accroissement de la grandeur des échanges calciques et, corrélativement, de la vitesse de développement du squelette [2], des changements de la composition des urines dont la teneur en acides du cycle tricarboxylique est très augmentée [3].

L'activité bénéfique du lactose sur l'absorption de Ca ne se manifeste plus lorsque ce glucide est administré en injection. D'où la conception d'une action du lactose due à des fermentations intestinales acidifiantes [4]. A l'opposé, une autre hypothèse, formulée par l'un de nous, fait découler le pouvoir ostéogène du lactose d'une action métabolique particulière [5]. Si le lactose agit par l'intermédiaire des fermentations intestinales, d'importantes perturbations de la flore digestive devraient modifier les effets biologiques de ce glucide. L'administration d'un antibiotique, l'auréomycine, permet d'étudier cette question.

Des rats albinos d'un poids compris entre 40 et 50 g sont répartis en six lots de huit. Ceux du lot 1, dit lot amidon, reçoivent un régime de composition centésimale suivante : amidon, 52,5; saccharose, 30; caséine, 4; huile, 8; levure, 3; mélange salin, 2 [6]; TiO_2, 0,5. De plus, chaque animal reçoit deux gouttes d'huile de foie de morue par semaine. Les autres régimes dérivent du précédent, d'une part en substituant 12 % de lactose à une proportion équivalente d'amidon (lots 2, 4 et 6), d'autre part en incorporant de l'auréomycine à la dose de 5 mg (lots 3 et 4) ou de 500 mg (lots 5 et 6) pour 100 g de régime.

L'expérience dure six semaines. Deux jours consécutifs de chaque semaine, les urines et les fèces sont recueillies séparément. Dans le mélange des urines des rats du même lot, on dose le calcium et l'acide citrique [7]. Des suspensions de fèces servent à l'examen qualitatif des caractères de la flore, ainsi qu'à des déterminations du poids de la fraction bactérienne par la méthode de Strassburger [8]. En fin d'expérience, les animaux sont sacrifiés. Après congélation dans la neige carbonique, chaque rat est concassé au hachoir, séché à poids constant à l'étuve à 80°, puis délipidé au Soxhlet par de l'éther de pétrole. Le produit sec et dégraissé est pulvérisé au microbroyeur de Dangoumeau. Des dosages d'azote, de cendres et de calcium sont effectués sur cette poudre.

L'examen des résultats groupés dans le tableau fournit les indications suivantes :

1° Lorsque le régime renferme du lactose (lots 2, 4 et 6), la teneur des urines en calcium et en acide citrique est très augmentée. Par comparaison des résultats fournis par les lots 1 et 2, 3 et 4, 5 et 6, on note aussi, sous l'effet de l'administration de lactose, un taux plus élevé des cendres et du calcium du corps de l'animal. Ces manifestations caractéristiques

de l'action du lactose s'observent constamment, soit que les rats ne reçoivent pas d'antibiotique (lot 2), soit que leur régime contienne l'auréomycine en qualité de stimulant de la croissance animale (lot 4), ou comme agent bactériostatique (lot 6). Mais avant d'en conclure que les effets biologiques du lactose sont indépendants des fermentations intestinales, il faut vérifier que l'auréomycine a réellement joué ce rôle bactériostatique.

2° Dans tous les cas où le régime renferme de l'auréomycine (lots 3, 4, 5 et 6), on note les effets caractéristiques de son action sur l'organisme (⁹) : le poids moyen des rats est augmenté; les animaux renferment une plus forte proportion de lipides.

Influence de l'ingestion de lactose sur la composition des urines et du corps de rats ayant ou n'ayant pas reçu d'auréomycine.

	Désignation des lots et des régimes.					
	1.	2.	3. + 5 mg auréomycine.	4.	5. + 500 mg auréomycine.	6.
	Amidon.	Lactose.	Amidon.	Lactose.	Amidon.	Lactose.
	Poids final des rats (en grammes).					
	47,7 (*)	47,2	68,7	58,9	58,2	59,5
	42,5–52,4	40,2 –52,8	53,2–79,9	49,7–73	50,7–67,8	49,2–71,4
	Excrétion urinaire journalière (en milligrammes par animal).					
Calcium....	0,8	2,1	1	2,9	1,6	4,2
Acide citrique...	1,7	5,2	2,6	7,3	2,3	8,1
	Composition des rats (en grammes pour 100 g).					
Eau........	68,8	67,9	65,7	65,6	64,9	65,3
	68–70	66,5 –68,5	64–67	64–67	63,5 –66	64–67
Lipides.....	6,4	7	11,4	9,8	11,3	10,3
	4,3 – 9,1	5,1 – 8,4	9,3–13,2	7,3–12,5	9,4 –13	9,8 –11,3
Protides....	18,9	18,6	17,8	18,2	17,7	17,9
	18,1 –19,3	17,5 –20,1	17,3–18,1	17,7–18,9	17,1 –19	17,3 –18,6
Cendres.....	5,1	5,6	4,6	5,07	4,7	5,15
	4,8 – 5,5	5,3 – 6	4,2– 4,8	4,7– 5,4	4,2 – 4,9	4,9 – 5,4
Calcium....	1,58	1,8	1,39	1,62	1,46	1,67
	1,48– 1,63	1,68– 1,94	1,3– 1,5	1,58–1,7	1,38– 1,57	1,63– 1,76

(*) Sous le nombre qui représente la valeur moyenne figurent les deux valeurs extrêmes fournies par les rats d'un même lot.

En qualité et en quantité, la flore intestinale est profondément modifiée du fait de l'administration d'auréomycine. Les fèces des rats du lot 1 — dont le régime est à base d'amidon — et celles du lot 2 — dont le régime renferme du lactose —, présentent une flore mixte où les cocci semblent les plus nombreux dans le premier cas, à faible prédominance de bacilles

dans le second. Sous l'effet des fortes doses de l'antibiotique, la flore fécale devient presque uniquement formée de cocci lorsque le régime est à base d'amidon (lot 5); elle a souvent l'aspect d'une culture pure de bacilles disposés en très longues chaînes lorsque le régime contient du lactose (lot 6). Et le poids de la fraction bactérienne — qui atteint en moyenne 21 % du poids total des fèces pour les animaux des lots 1 et 2, — s'effondre à moins de 5 % du fait de l'ingestion d'auréomycine.

Le fait que les effets biologiques du lactose ne sont pas modifiés lorsqu'un antibiotique perturbe le développement de la flore digestive, n'est pas à l'appui de l'hypothèse d'après laquelle les fermentations intestinales seraient à l'origine de ces effets.

(1) J. Fischer, *Amer. J. Physiol.*, 188, 1957, p. 49.
(2) Y. Dupuis, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Paris, 1957.
(3) P. Fournier et A. Digaud, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2661.
(4) T. Inouye, *Amer. J. Physiol.*, 70, 1924, p. 524.
(5) P. Fournier, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 115.
(6) P. Fournier, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 304.
(7) H. Weil-Malherbe et A. Bone, *Biochem. J.*, 45, 1949, p. 377.
(8) J. Strassburger, *Z. Klin. Med.*, 46, 1902, p. 413.
(9) C. Calet et R. Jacquot, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1370.

(*Laboratoire de Physiologie de la Nutrition, C.N.R.S., 16, rue de l'Estrapade, Paris, 5e.*)

PHYSIOLOGIE. — *Mesure de la résistance membranaire du myocarde ventriculaire de Mammifères au cours de l'activité.* Note de MM. **Édouard Coraboeuf, Fred Zacouto, Yves-Michel Gargouïl** et **Jean Laplaud**, transmise par M. Léon Binet.

Dans le cadre d'une étude générale de l'activité électrique élémentaire des différents tissus cardiaques, nous avons précédemment mis en évidence un certain nombre de différences entre tissu conducteur et myocarde contractile (1), (2). Il existe en particulier entre ces deux tissus une différence d'amplitude et de durée du plateau du potentiel d'action et peut-être une sensibilité différente aux solutions appauvries en sodium, tout au moins dans certaines conditions.

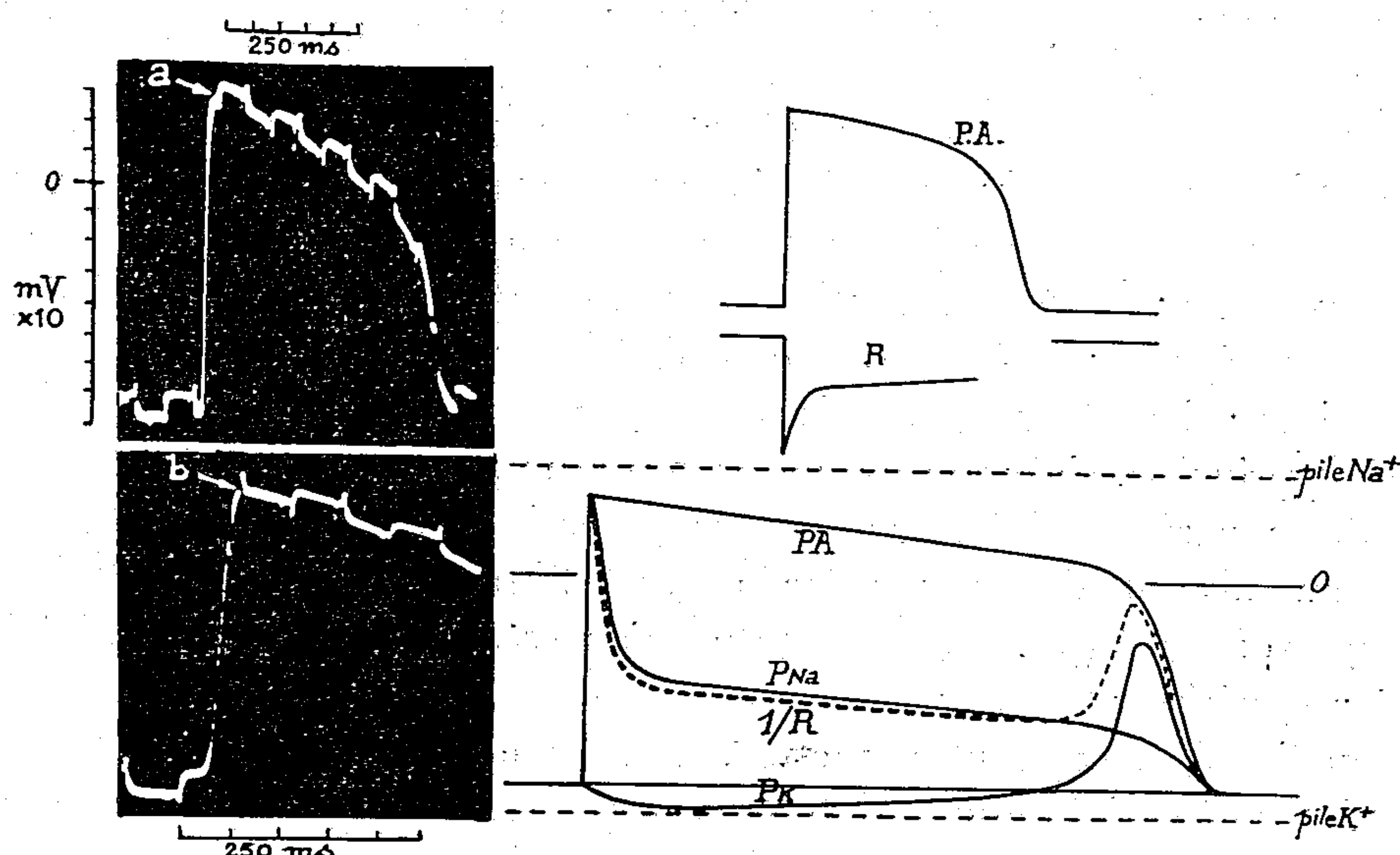
Dans le présent travail, nous avons entrepris de mesurer la résistance de la membrane myocardique (ventricule de cobaye) au cours de l'activité, cette mesure ayant déjà été effectuée à l'aide d'électrodes internes dans le cas du tissu conducteur (3).

Technique. — Dans ce but, deux microélectrodes sont insérées dans le tissu à une faible distance l'une de l'autre (de l'ordre de 50 à 100 μ).

L'une des électrodes permet l'enregistrement de l'activité électrique normale du tissu. Par l'intermédiaire de la seconde, on produit, aux bornes de la membrane des ondes rectangulaires dont le décours électrotonique se superpose, à distance, à l'activité enregistrée par la première électrode.

Une difficulté notable existe du fait de la contraction du tissu, qui rend difficile un maintien parfait à l'intérieur des fibres des deux électrodes simultanément, pendant toute la durée du cycle cardiaque.

Résultats. — Les tracés montrent que la résistance de la membrane est plus faible pendant le plateau du potentiel d'action ventriculaire que pendant le repos électrodiastolique (*fig.* 1).



Tracés de gauche : Potentiel d'action transmembranaire de ventricule isolé de Cobaye auquel se superposent les potentiels électroniques provoqués par l'application des signaux rectangulaires (fréquence, 10 par seconde) au même élément cellulaire.

L'amplitude des potentiels électroniques est d'autant plus grande que la résistance de la membrane est plus élevée.

Cette dernière, très faible au tout début du potentiel d'action (*b*), croît notablement et très rapidement dès les instants qui suivent (*a*). (Exp. du 12 avril 1956.)

Tracés de droite : En haut : décours schématique du potentiel d'action (P. A.) et de la résistance membranaire (R) du tissu myocardique ventriculaire de Cobaye;

En bas : schéma des évolutions respectives du PA, de la conductance membranaire (1/R), des perméabilités au potassium (PK) et au sodium (P Na) dans l'une des hypothèses envisagées. On remarque la diminution initiale de la perméabilité au potassium.

Les enregistrements obtenus ne permettent d'évaluer la conductance qu'au cours du plateau (tirets épais) et non pendant sa chute terminale (tirets plus fins).

L'accroissement terminal de la perméabilité au K^+ découle des travaux de Wilde ([1]) à l'aide de ^{42}K.

Cependant, ces tracés indiquent, dans les tout premiers instants du potentiel d'action, une chute considérable de la résistance (point *b*), qui apparaît déjà beaucoup moins marquée 4 ou 5 ms plus tard (point *a*).

Ce fait est actuellement confirmé par des expériences de Weidmann ([5]). Dans la suite du potentiel d'action, la résistance augmente progressivement jusqu'aux environs du point où le potentiel d'action coupe la ligne de potentiel zéro, c'est-à-dire jusqu'au moment où la membrane n'est temporairement plus polarisée, ni dans un sens, ni dans l'autre. Après cet instant, la repolarisation s'accélère considérablement et il est difficile, de ce fait, à cause du tracé oblique, de préciser avec certitude l'évolution de la résistance membranaire au cours de cette phase du potentiel d'action.

L'augmentation précoce de résistance électrique membranaire, au cours du potentiel d'action, est probablement liée au phénomène « d'inactivation » selon la terminologie de Hodgkin, c'est-à-dire, à la diminution de l'accroissement de perméabilité au sodium contemporain de l'activité.

La théorie ionique qui explique précisément l'origine des potentiels cellulaires par des modifications sélectives des perméabilités pour certains ions (sodium et potassium en particulier) exige qu'au moment du plateau ventriculaire, la perméabilité au Na^+ reste grande par rapport à la perméabilité au K^+, puisque le potentiel de la membrane demeure à ce moment fortement négatif par rapport à ce qu'il est au repos.

La diminution de perméabilité totale ou partielle au sodium, devrait donc, en principe, s'accompagner d'une diminution correspondante temporaire de la perméabilité pour les ions potassium, à l'inverse de ce qui se passe au niveau de la membrane des fibres nerveuses [Hodgkin et Huxley, 1952 ([4])] (*fig.* 2). Cette hypothèse est pour le moment difficile à vérifier expérimentalement.

Si on l'exclut, on peut admettre, dans le cadre de la théorie ionique, que la perméabilité pour le sodium reste considérable tout au long du plateau, mais cette autre hypothèse paraît incompatible avec l'accroissement très précoce de résistance signalé dans la présente Communication.

Une dernière hypothèse formulée par Hodgkin ([6]) suggère que le transporteur de sodium, par les fibres cardiaques ventriculaires ne serait pas strictement spécifique pour les ions Na^+ mais pourrait transporter aussi un peu de potassium (10 % par exemple).

Dans ce cas, la très grande perméabilité au Na^+ du début du potentiel d'action serait partiellement contrebalancée, par une perméabilité au K^+ également accrue qui empêcherait le potentiel membranaire d'atteindre une valeur négative (face externe) trop importante.

L'inactivation du transporteur, conservant le rapport des perméabilités au K^+ et au Na^+, maintiendrait le potentiel inchangé tant que cette perméabilité supplémentaire au potassium resterait grande par rapport à la perméabilité normale de la membrane pour le potassium. Ceci exige l'hypothèse supplémentaire que la valeur de la pile au Na^+ soit très supérieure à la valeur de l'inversion de potentiel au moment du sommet du potentiel

d'action. Cette hypothèse, qui n'est pas actuellement prouvée, mais qui est plausible, présente le mérite de la simplicité.

(1) E. Coraboeuf, R. Distel et J. Boistel, *C. R. Soc. Biol.*, 147, 1953, p. 1757.
(2) E. Coraboeuf, R. Distel et J. Boistel, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1927.
(3) S. Weidmann, *J. Physiol.* (London), 115, 1951, p. 227.
(4) A. L. Hodkin et A. F. Huxley, *Proc. Roy. Soc. B.*, 140, 1952, p. 177.
(5) S. Weidmann, Communication personnelle.
(6) A. L. Hodgkin, Communiqué par S. Weidmann.
(7) W. S. Wilde, dans Q. R. Murphy, *Metabolic aspects of membrane transport*, Madison, University of Wisconsin Press, 1955.

(*Laboratoire de Physiologie animale, Poitiers et Laboratoire de Physiologie, Sorbonne, Paris.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Corticotrophines d'origine bactérienne. Pouvoir corticotrope spécifique d'un produit non toxique extrait d'une souche rugueuse de* Salmonella typhi (1). Note de MM. **Louis Chedid** et **Fernand Boyer**, présentée par M. Robert Courrier.

Plusieurs souches bactériennes contiennent une substance douée d'un pouvoir corticotrope véritable comparable à celui que nous avons signalé avec les endotoxines. Nous avons réussi à isoler, à partir d'une souche rugueuse réputée non pathogène, un produit non toxique d'une activité comparable à celle des corticotrophines hypophysaires. Ces résultats nous orientent vers une source nouvelle, abondante et très maniable, de produits à propriété hormonale.

Nous avons précédemment signalé que certaines endotoxines possèdent une action corticotrope véritable et que cette très grande activité — comparable à celle des corticotrophines hypophysaires — pouvait être partiellement dissociée des effets toxiques de ce produit bactérien (2). Ces endotoxines extraites par la méthode de Boivin, ont été identifiées par cet auteur comme étant l'antigène somatique O ou antigène glucido-lipidique (2).

Pour intéressante que soit cette constatation, sa portée pratique était considérablement limitée par la toxicité de ce produit. Aussi, avons-nous recherché cette même propriété hormonale chez d'autres souches microbiennes, réputées non pathogènes et peu toxiques. Des 9 souches les moins toxiques, parmi les 17 essayées, 6 se sont révélées aussi actives que les souches lisses *Salmonella typhi* (Ty2) et *Salmonella enteritidis* (var. Danysz) dont nous avions précédemment extrait les endotoxines par la méthode de Boivin.

Nous nous sommes attachés à séparer l'action toxique de l'action hormonale, à partir d'une souche rugueuse de *Salmonella typhi* (souche R_2).

Matériel et méthodes. — L'action corticotrope a été étudiée par le test

de Porter qui consiste à mesurer la déplétion de l'ascorbie surrénalienne chez le Rat prétraité à l'hydrocortisone [pour détails ([2])].

La toxicité des produits a été mise en évidence chez la Souris surrénalectomisée depuis 48 h, laquelle se révèle 100 fois plus sensible que la Souris normale à l'antigène glucido-lipidique, comme à la toxine R_2.

Les détails des méthodes d'extraction seront publiés ailleurs. Rappelons que l'antigène O a été obtenu par la technique de Boivin ([2]) et la toxine R_2 par la méthode de Raynaud ([3]).

Alors que l'endotoxine ou antigène O, qui est *soluble* dans l'acide, est douée d'une activité corticomimétique très nette, la toxine R_2, qui est aussi toxique, mais qui *précipite* dans l'acide, est dépourvue d'action hormonale. Le produit R_2 III B correspond à la fraction, extraite de la souche R_2, qui est soluble dans l'acide trichloracétique N/4 et précipitée par l'alcool, après dialyse.

Les germes hydrolysés ont été traités dans les conditions suivantes. Une culture de 24 h sur gélose est recueillie dans de l'eau physiologique. Les germes, après avoir été centrifugés, sont mis au contact d'une solution d'acide sulfurique N/50 (0,5 g de germes par millilitre) dans des tubes scellés et autoclavés à 115° pendant 20 mn. Après centrifugation le surnageant est dialysé et lyophilisé.

Après quoi, les mêmes germes sont mis au contact d'une nouvelle solution de SO_4H_2 N/50, laquelle sera traitée comme précédemment.

Dans certains cas, les germes ont été hydrolysés une seule fois, mais après avoir été mis au contact d'une solution hypertonique pendant 4 jours, ce traitement ayant pour but de les débarrasser d'une partie de leur toxicité.

Enfin dans un cas les germes ont été mis au contact de SO_4H_2 N/50 pendant 24 h mais à une température de + 5° C.

Résultats. — Les résultats concernant l'activité des différentes souches microbiennes ainsi que ceux des diverses fractions obtenues à partir des germes R_2 seront publiés ailleurs, faute de place.

Seules les expériences ayant trait aux fractions les plus intéressantes de la souche R_2, sont consignées dans le tableau suivant. On y voit que le produit R_2 III B a conservé la majeure partie de l'action hormonale tout en ne conservant qu'une très faible toxicité (25 fois moins que la souche) dont on doit, sans doute, pouvoir se débarrasser par une purification plus poussée.

Par ailleurs, le produit résultant de la double hydrolyse semble avoir perdu toute sa toxicité, bien qu'il ait conservé son action corticomimétique.

Son activité paraît comparable à celle d'une préparation commerciale d'hormone corticotrope (ACTH) (*voir* tableau).

Il existe donc dans la souche Ty 2, comme dans la souche R_2 une substance capable de provoquer la chute de l'acide ascorbique surrénalien à des doses

du même ordre que celle de l'ACTH hypophysaire. Cette substance qui est indépendante de l'antigène O et de la toxine R_2, n'est pas toxique quand elle est séparée de ce dernier produit.

	Produits.	Dose (mg).	Nombre d'animaux.	Déplétion de l'ascorbie surrénalienne.	Toxicité (mg).	Activité ACTH. Toxicité.
Souche Ty 2	Germes hydrolysés et autoclavés, une fois	5	5	44 % p 0,01 (*)	0,01	1/500
	Antigène O (extraction Boivin)	0,5	10	40 p 0,01	0,005	1/100
Souche R_2	Germes hydrolysés non chauffés	5	5	21 p 0,05	–	–
	Germes hydrolysés et autoclavés, une fois	2	5	5 p. s. (**)	0,05	1/100
		5	50	39 p 0,01		
		10	5	50 p 0,01		
	Toxine R_2	0,5	10	0	0,005	–
	R_2 III B	2	20	20 p 0,001	1	1/4
		5	20	30 p 0,01		
	Germes hydrolysés et autoclavés, deux fois	4	25	22 p 0,01	Pas toxique à 2 mg	>1/2
	ACTH	5	10	45 p 0,01	Légèrement toxique à 5 mg	<1

(*) Pourcentage de chute par rapport à des témoins faits dans la même expérience p = degré de probabilité d'après le test de Student;

(**) p. s. = pas significatif.

N. B. — On recueille, à partir de 1 g de germes R_2, environ :
1° 10 mg après hydrolyse (une fois) et lyophilisation;
2° 4 mg après hydrolyse (deux fois) et lyophilisation;
3° 2 mg de toxine R_2 (méthode de Raynaud);
4° 1 mg de R_2 III B.
On recueille, à partir de 1 g de germes Ty 2 environ :
1° 10 mg après hydrolyse (une fois) et lyophilisation;
2° 5 mg d'antigène O (méthode de Boivin).

Rappelons que chez le Rat prétraité à l'hydrocortisone les agressions non spécifiques n'ont aucun retentissement sur la surrénale. Seules les corticostimulines (ACTH) et les substances d'origine hypothalamique hypophyso-stimulantes (CRF) sont capables de provoquer une chute de l'acide ascorbique surrénalien dans ces conditions. Des expériences en cours chez l'animal hypophysectomisé nous permettront d'affirmer s'il s'agit d'une substance hormonale de nature voisine de celle de l'ACTH ou de celle du CRF.

D'ores et déjà, étant donné le très grand intérêt thérapeutique de ces hormones et compte tenu du fait que le produit microbien est non toxique, nous disposons d'une source de substance à action hormonale, dont l'intérêt peut être considérable.

(1) Document retiré du pli cacheté n° 13.761 ouvert à la demande des auteurs le 28 avril 1958.

(2) L. Chedid et F. Boyer, Pli cacheté déposé le 20 mai 1957, sous le n° 13.672.

(5) M. Digeon, *Thèse de Sciences*, Paris, 1955.

(*Laboratoire d'Endocrinologie, Collège de France, Chimie Thérapeutique B, Institut Pasteur.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Augmentation par l'adrénaline des effets inhibiteurs de la cortisone sur la fonction thyréotrope de la Souris.* Note (*) de MM. **Paul Delost** et **Pierre Carteret**, présentée par M. Robert Courrier.

L'acétate de cortisone, injecté pendant sept jours, à la dose totale de 5 à 7 mg, produit chez la jeune Souris femelle un ralentissement de l'activité thyréotrope mesurée par les tests histophysiologiques. Associée à la cortisone, l'adrénaline, à la dose totale de 0,14 à 0,20 mg, augmente fortement les effets inhibiteurs de la cortisone.

La cortisone et l'adrénaline participent probablement, d'une manière directe ou indirecte, à l'équilibre endocrinien qui régit le fonctionnement thyroïdien. Des données cliniques et expérimentales il est difficile de déduire des conclusions définitives. Si les méthodes utilisant l'iode radioactif ^{131}I sont généralement en faveur de l'action inhibitrice de la cortisone et de l'adrénaline sur l'activité thyroïdienne, les méthodes histologiques apportent des résultats souvent contradictoires. On trouvera la bibliographie relative à ce sujet dans les Mémoires de K. Brown-Grant et J. G. Gibson (1), de M. de Visscher et C. Beckers (2), et de P. Delost et H. Delost (3). Dans un travail récent, effectué chez la jeune Souris femelle, nous avons montré que l'adrénaline, à forte dose, produisait une inhibition prolongée de l'activité thyréotrope [P. Delost et P. Carteret (4)]. Nous avons étudié ensuite, chez le même animal, l'action de la cortisone et de l'association cortisone-adrénaline sur la thyroïde; voici rapidement résumées nos observations.

Techniques. — De jeunes souris femelles vierges issues d'une souche homogène non pure sont réparties en deux séries, chacune de trois lots : témoins, traités par la cortisone, et traités par l'association cortisone-adrénaline; chaque lot comprend dix individus de même âge et de poids voisins. Dans la première série, les souris âgées de 35 jours reçoivent pendant 7 jours, soit uniquement de l'acétate de cortisone (1 mg par 20 g chaque jour), soit de la cortisone (à la même dose) et de l'adrénaline (1 mg par kilogramme de poids chaque jour injecté en même temps que la cortisone); les animaux sont sacrifiés le 8e jour. Dans la deuxième série, les souris âgées de 72 jours, reçoivent pendant 7 jours, soit 1 mg de cortisone par jour et par animal, soit de la cortisone (à la même dose) et de

l'adrénaline (0,02 mg par animal et par jour); sacrifice le 8e jour. L'activité thyréotrope hypophysaire de ces animaux a été mesurée, d'une part par l'examen histologique classique de la thyroïde et d'autre part par les tests histophysiologiques thyroïdiens, dont nous avons donné la description dans une précédente communication (3).

RÉSULTATS (*voir* tableau). — 1° *Animaux âgés de* 36 *jours*. — La cortisone produit dans l'ensemble une diminution de l'activité thyroïdienne; les différences par rapport aux témoins sont hautement significatives pour deux tests : d/n ($p < 0,001$) et E % ($p < 0,001$), et à la limite de signification pour un test : C % ($p = 0,05$); toutefois l'épithélium thyroïdien n'est pas complètement atrophié; chez certains animaux il est encore relativement bien stimulé. L'association cortisone-adrénaline provoque une inhibition beaucoup plus nette que la cortisone seule; les quatre tests sont hautement significatifs ($p < 0,001$). L'adrénaline augmente donc l'action involutive de la cortisone sur la thyroïde : les différences sont très significatives pour trois tests : S/P ($p < 0,001$), d/n ($p < 0,001$), E % ($p < 0,001$).

Age (*) jours.	Hormones.	Dose totale (mg).	$\frac{S}{P}$.	C (%).	$\frac{d}{n}$.	E (%).
36-43.	Témoins......	–	5,84 ± 0,49	14,99 ± 2,69	1,73 ± 0,19	57,2 ± 6,60
	Cortisone.....	5 à 7	6,72 ± 0,67	16,20 ± 2,66	1,96 ± 0,12	51,6 ± 2,22
	Cortisone..... + Adrénaline....	5 à 7 / 0,20	5,04 ± 0,21	17,64 ± 1,46	2,28 ± 0,10	44,3 ± 1,50
72-79.	Témoins......	–	4,40 ± 0,53	9,81 ± 1,46	1,55 ± 0,70	67,2 ± 4,87
	Cortisone.....	7	3,85 ± 0,25	17,43 ± 1,96	2,19 ± 0,09	48,8 ± 2,60
	Cortisone..... + Adrénaline....	7 / 0,14	3,61 ± 0,28	20,52 ± 0,75	2,38 ± 0,05	41,5 ± 1,70

(*) Age au début et à la fin du traitement.

Valeurs des tests histophysiologiques : rapport de la somme des surfaces de la plus grande section transversale de chaque lobe thyroïdien au poids de l'animal (S/P), pourcentage de colloïde (C %), rapport du diamètre moyen au nombre moyen de cellules des follicules (d/n), pourcentage d'épithélium (E %), chez de jeunes Souris femelles traitées pendant 7 jours par la cortisone et par l'association cortisone-adrénaline.

2° *Animaux âgés de* 72 *jours*. — La thyroïde des souris traitées par la cortisone subit une involution plus marquée qu'à l'âge de 36 jours; trois tests sont hautement significatifs : C %, d/n, E % ($p < 0,001$). L'inhibition de l'activité thyréotrope est encore plus importante après traitement par l'association cortisone-adrénaline : les différences sont très significatives par rapport aux témoins normaux (S/P : $p = 0,02$; C %, d/n, E % : $p < 0,001$), ainsi que par rapport aux traités par la cortisone pour trois tests (C % : $p < 0,01$; d/n : $p = 0,001$; E % : $p < 0,001$).

Dans les deux séries d'expériences, la thyroïde de nombreux animaux traités par la cortisone et par l'association adrénaline-cortisone, est le siège d'un processus de dégénérescence graisseuse entre et à l'intérieur des vésicules, qui parfois détruit une grande partie de la glande.

Conclusions. — La cortisone produit donc chez la jeune Souris femelle, un ralentissement de la fonction thyréotrope qui n'aboutit pas à une atrophie complète de l'épithélium thyroïdien, mais à un état de faible stimulation; cette atteinte est plus forte à l'âge de 72 jours qu'à 36 jours. Ces résultats confirment ceux des auteurs qui ont employé l'iode radioactif ^{131}I, en particulier K. Brown-Grant (5) et R. Courrier et coll. (6); ils sont en désaccord avec nos observations chez les rongeurs sauvages, chez lesquels la cortisone provoque une hypertrophie de l'épithélium thyroïdien (3); ceci indique qu'il doit exister des différences entre les espèces animales en ce qui concerne l'action des hormones sur la thyroïde. L'association cortisone-adrénaline est responsable d'une inhibition thyroïdienne presque totale et ce phénomène est plus net à 72 jours qu'à 36 jours. Ainsi l'adrénaline, qui seule est capable d'une inhibition prolongée sur l'activité thyréotrope de la Souris [P. Delost et P. Carteret (4)], augmente les effets inhibiteurs de la cortisone quand elle est associée à cette hormone. Étant donné ces résultats et le fait que l'adrénaline s'oppose en partie à l'atrophie de la surrénale consécutive au traitement cortisonique [P. Delost et P. Chirvan-Nia (7)], il y aurait intérêt à expérimenter l'association cortisone-adrénaline dans les hyperthyroïdies. Le mécanisme de ces actions hormonales sera discuté dans un prochain Mémoire (8).

(*) Séance du 12 mai 1958.

(1) K. Brown-Grant et J. G. Gibson, *J. Physiol.*, London, 131, 1956, p. 85.

(2) M. de Visscher et C. Beckers, *J. Physiol.*, Paris, 49, 1957, p. 439.

(3) P. Delost et H. Delost, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2967.

(4) P. Delost et P. Carteret, *J. Physiol.*, Paris, 1958, 26e Réunion des Physiologistes de Langue française.

(5) K. Brown-Grant, *J. Physiol.*, London, 131, 1956, p. 58.

(6) R. Courrier, F. Morel, L. Zizine et A. Psychoyos, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 217.

(7) P. Delost et P. Chirvan-Nia, *C. R. Soc. Biol.*, 151, 9 novembre 1957.

(8) P. Carteret, *Thèse Médecine*, Paris, 1958 (sous presse).

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *La répartition des nucléotides libres dans les diverses zones du cristallin de bovidés jeunes et âgés.* Note (*) de MM. **Paul Mandel, Jean Klethi** et Mlle **Noëlle Virmaux**, présentée par M. René Fabre.

L'étude comparée des nucléotides libres diverses de zones du cristallin de bovidés jeunes et âgés révèle que les fibres formées par l'épithélium de cristallins âgés sont dès le départ moins bien pourvues en nucléosides polyphosphates qui interviennent dans la synthèse et le renouvellement des protéines et de l'acide ribonucléique.

En employant la méthode de Lepage, nous avions constaté que la teneur en composés phosphorés acido-solubles et surtout en molécules riches en énergie diminue avec l'âge ([1]). Ces résultats ont été confirmés par chromatographie sur colonne ([2]). En même temps, a été démontrée la présence d'autres nucléosides polyphosphates dans le cristallin ([3]). Il s'est également avéré qu'au sein d'un même cristallin, les fibres plus jeunes situées dans la zone périphérique contiennent plus de nucléosides polyphosphates que les fibres plus âgées de la zone centrale ([4]). Il nous a donc paru intéressant de comparer la teneur en nucléosides polyphosphates des diverses zones de cristallins d'animaux jeunes et âgés. Notons que récemment Pirie et Heyningen ([5]) ont retrouvé nos valeurs d'adénosine triphosphate (A. T. P.) mais ont enregistré des taux d'uridine triphosphate supérieurs aux nôtres probablement par suite des difficultés de séparation des guanosine et uridine triphosphates par leur méthode.

Nos essais ont porté pour chaque détermination, soit sur 24 cristallins de bovidés jeunes, soit sur 12 cristallins d'animaux âgés. Les cristallins sont prélevés aux abattoirs à moins d'une minute après le sacrifice de l'animal par saignée, puis immédiatement congelés à l'aide d'un mélange neige carbonique-acétone. Nous isolons des cristallins une zone superficielle antérieure, d'une épaisseur de 80 μ, une zone intermédiaire dite zone corticale et une zone centrale. Les méthodes employées, en particulier le fractionnement des nucléotides, sont indiquées ailleurs ([2]), ([4]), ([3]). L'acide désoxyribonucléique (A. D. N.) est déterminé par la technique de Schmidt et Thannhauser ([6]) légèrement modifiée; le désoxypentose est dosé selon Ceriotti ([7]).

Les résultats de nos essais sont consignés dans le tableau.

Il ressort de l'examen du tableau que la quantité de nucléosides triphosphates pour 100 g de protéines comme d'ailleurs pour 100 g de poids frais est plus faible dans la zone épithéliale des sujets âgés, comparée à celle des sujets jeunes. Il en est de même de la zone corticale. Ainsi, les cellules relativement jeunes du cortex des animaux âgés s'avèrent en infériorité quant à la teneur en polyphosphates par rapport aux cellules de la même zone de cristallins jeunes. On peut en déduire que les fibres qui continuent à être formées par l'épithélium du cristallin de sujets vieux, sont, dès le départ, moins bien pourvues que les fibres du même âge, issues de l'épithélium du cristallin jeune. Ceci suscite une analogie avec la constatation souvent faite d'enfants déficients issus de parents âgés.

En rapportant les valeurs à l'A. D. N., nous les exprimons par rapport à une constante tissulaire située dans le noyau. C'est en fait la meilleure façon de comparer la situation des cellules dont les constituants cytoplasmiques peuvent varier avec l'âge. Il apparaît dans ces conditions que l'écart est relativement faible entre l'épithélium de cristallins de divers

âges; les triphosphates sont cependant plus abondants chez les jeunes. Par contre, la différence est du simple au double entre les fibres du cortex de cristallins jeunes et âgés. On est évidemment frappé par la teneur des nucléotides du cortex qui dépasse celle de la zone épithéliale quand on rapporte les valeurs à l'A. D. N. Ceci s'explique par la taille bien plus grande des fibres cristalliniennes comparées aux cellules épithéliales.

Phosphore inorganique et nucléotides libres de cristallins de bovidés jeunes et âgés.

	PO_4.	AMP.	GMP + IMP + UMP.	ADP.	UDPA.	UDPG.	CTP.	ATP.	GTP + UTP.
Valeurs exprimées en μmol pour 100 g de protéines.									
Jeunes :									
A......	804	71	49	98	171	319	138	1 650	637
B......	676	52	42	66	109	266	105	1 205	435
C......	493	43	37	80	26	62	–	110	37
Agés :									
A......	1 469	70	54	190	105	292	32	1 170	456
B......	947	43	63	117	65	232	24	634	272
C......	483	36	40	21	9	23	–	18	13
Valeurs exprimées en μmol pour 1 μg de P. A. D. N.									
Jeunes :									
A......	157	13,8	9,6	19,2	33,5	62,5	27,0	323	124
B......	300	23,1	18,6	29,3	48,4	118,0	46,7	535	193
Agés :									
A......	350	16,6	12,8	45,2	25,0	69,5	7,6	278	108
B......	371	16,8	24,7	45,9	25,5	96,0	9,4	248	106
Valeurs exprimées en μmol pour 1 μg de P. A. R. N.									
Jeunes :									
A......	20,0	1,7	1,2	2,4	4,2	7,9	3,4	40,9	15,8
B......	57,8	4,4	3,6	5,6	9,3	22,7	9,0	103,0	37,2
Agés :									
A......	93,6	4,4	3,4	12,1	6,7	18,6	2,0	74,5	29,0
B......	172,0	7,8	11,4	21,3	11,8	42,2	4,3	115,0	49,5

A, zone épithéliale; B, zone corticale; C, zone centrale.

AMP-ADP-ATP, adénosine mono-, di- et triphosphate; GTP, cytidine triphosphate; GMP-GTP, guanosine mono- et triphosphate; IMP, inosine monophosphate; UMP-UTP, uridine mono- et triphosphate; UDPA-UDPG, uridine diphosphate N- acétylglucosamine et glucose.

Néanmoins, la densité des polynucléotides dans le cytoplasme est inférieure dans le cortex comme en témoignent les valeurs par unité de poids de protéines. C'est là un fait important car comme nous l'avons exposé antérieurement ([8]), nous considérons que le vieillissement précoce du cristallin est dû à un déficit en disponibilités d'énergie qui s'aggrave progressivement. Cette énergie est nécessaire au renouvellement des protéines,

à la synthèse de l'acide ribonucléique (A. R. N.) et des enzymes. Ainsi plus il y a de protéines, plus il faudrait d'énergie; sous cet angle, le quotient liaisons riches en énergie/protéines traduit le mieux le trouble manifesté au cours du vieillissement.

Les nucléosides polyphosphates sont également nécessaires à la synthèse des A. R. N. qui participent au renouvellement et la production des protéines. Or là encore, le quotient nucléotides libres/A. R. N. va en diminuant, offrant un autre aspect du phénomène de vieillissement.

(*) Séance du 12 mai 1958.

(1) J. Nordmann et P. Mandel, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 834.
(2) P. Mandel et J. Klethi, *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 992.
(3) J. Klethi et P. Mandel, *Biochim. Biophys. Acta*, 24, 1957, p. 642.
(4) P. Mandel et J. Klethi, *Biochim. Biophys. Acta*, 28, 1958, p. 199.
(5) R. Van Hylningen et A. Pirie, *Biochem. J.*, 68, 1958, p. 18.
(6) G. Schmidt et S. J. Thannhauser, *J. Biol. Chem.*, 161, 1945, p. 83.
(7) G. Ceriotti, *J. Biol. Chem.*, 198, 1952, p. 297.
(8) P. Mandel, *Biochimie du cristallin. Exposés annuels de Biochimie médicale*, 1956, p. 187.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Modes de conjugaison de la corticostérone et de la 11-déhydrocorticostérone.* Note (*) de M. **Jorge Pasqualini**, présentée par M. Léon Binet.

Les stéroïdes urinaires, après administration d'hormone corticotrope (ACTH), ont été fractionnés en glycuronosides, sulfates et fraction libre. La totalité de la corticostérone et de la 11-déhydrocorticostérone est localisée dans la fraction sulfoconjuguée; ces deux hormones sont libérées de cette fraction par la sulfatase purifiée; cela apporte la preuve qu'elles sont totalement sulfoconjuguées, probablement en C_{21}.

Mode opératoire. — Les stéroïdes urinaires, après administration de 80 U. I. d'ACTH, sont extraits des urines par la méthode de R. W. H. Edwards et A. E. Kellie (1). On les fractionne par chromatographie sur alumine, par la méthode de O. Crépy et coll. (2), ce qui permet de séparer les esters sulfates des glycuronosides. Dans la fraction contenant les stéroïdes libres et sulfoconjugués on extrait les stéroïdes libres par le chloroforme. On fait agir sur les sulfoconjugués 500 U. I./ml de sulfatase purifiée par la méthode de P. Jarrige. Après extraction des stéroïdes libérés par la sulfatase, les sulfates résistant à l'action de l'enzyme sont extraits à nouveau par la méthode de Kellie et sont hydrolysés par le dioxane-acide trichloracétique (méthode de S. L. Cohen et I. B. Oneson) (3).

La fraction glycuronoside est hydrolysée par la β-glycuronidase. Les corticostéroïdes des différentes fractions obtenues ainsi sont identifiés par chromatographie sur papier (absorption à 254 mμ), révélation au

bleu de tétrazolium, fluorescence à la soude et à l'acide phosphorique; après acétylation on refait une chromatographie sur papier pour identifier les acétates.

Pour la chromatographie de la corticostérone et de la 11-déhydrocorticostérone libres, on a utilisé successivement les systèmes chloroforme/formamide, puis hexane-benzène/propanediol. Pour la chromatographie des acétates de la corticostérone et de la 11-déhydrocorticostérone on a utilisé le système méthyl-cyclohexane-benzène/propanediol.

Répartition des corticostéroïdes
dans les fractions libres, sulfoconjuguée et glycuroconjuguée
dans un mélange d'urines
de sujets ayant reçu deux injections de 40 U. I. d'ACTH-Zn.

		Fraction sulfoconjuguée		Fraction glycuronoside
	Libre µg ‰.	sulfatase µg ‰.	dioxane-acide trichloracétique µg ‰.	β-glycuronidase µg ‰.
Corticostérone	traces	180–200	0	0
11-déhydrocorticostérone.....	traces	70–80	0	0
Cortisone..................	15	8	4	70
Hydrocortisone.............	100	100	5	100
Aldostérone................	7	–	6	35

Les valeurs sont indiquées par évaluation chromatographique avec une erreur de ± 40 %.

Il apparaît sur le tableau que la corticostérone et la 11-déhydrocorticostérone sont en quasi-totalité sulfoconjuguées. On les retrouve en effet dans la fraction des esters sulfates isolés par chromatographie sur alumine et elles sont libérées en totalité par la sulfatase.

L'aldostérone et la majeure partie de la cortisone ne sont pas excrétées sous forme d'esters sulfates; 30 % du cortisol sont sulfoconjugués. Ce sont là des résultats préliminaires concernant la forme d'excrétion de ces trois corticostéroïdes; nous poursuivons actuellement cette étude afin d'identifier ces stéroïdes après acétylation et d'établir le mode de conjugaison de l'aldostérone.

(*) Séance du 12 mai 1958.

(1) R. W. H. Edwards, A. E. Kellie et A. P. Wade, *Memoirs Soc. Endoc.*, London, 2, 1953, p. 53.
(2) O. Crépy, M. F. Jayle et F. Meslin, *Acta Endocrinologica*, 24, 1957, p. 233.
(3) S. L. Cohen et I. B. Onesson, *J. Biol. Chem.*, 200, 1953, p. 245.

PHARMACOLOGIE. — *Sur la potentialisation de l'action analgésique de la l-méthadone par la 5-hydroxytryptamine (sérotonine).* Note (*) de Mlles **Laïa Buchel**, **Jeanne Lévy** et **Odette Tanguy**, présentée par M. Léon Binet.

La sérotonine potentialise les effets analgésiques provoqués par la *l*-méthadone sur la Souris (stimulus mécanique), alors que la réserpine — qui favorise la décharge de sérotonine et de sympathine du cerveau — se conduit vis-à-vis d'eux comme un antagoniste.

L'influence synergique exercée par la 5-hydroxytryptamine (5 HT) exogène sur la durée du sommeil provoqué par les hypnotiques a servi de base à l'école de Brodie ([1]) pour établir une relation entre, d'une part, un phénomène analogue provoqué par l'administration successive de réserpine et d'hypnotiques et, d'autre part, la mise en liberté de sérotonine endogène par la réserpine à partir de réserves variées de l'organisme, notamment de celles du cerveau.

Cette hypothèse serait consolidée si des analogies étaient constatées entre d'autres effets centraux de la réserpine et de la sérotonine. Il nous a paru d'autant plus intéressant de déterminer si ce parallélisme se reproduit vis-à-vis de l'analgésie, que nous possédons peu de renseignements sur l'influence exercée par ces deux substances vis-à-vis de l'action analgésique.

La réserpine, sédative par elle-même ([2]), est dépourvue d'action analgésique propre ([3]). Schneider ([4]) a vérifié que cette substance ne modifie pas, chez la Souris, le seuil de perception de la douleur; il a, de plus, montré qu'elle se conduit comme un antagoniste des effets analgésiques de la morphine ([5]). Elle se différencie à cet égard de la chlorpromazine ([6]).

Dans nos expériences, nous avons utilisé comme test la technique de Haffner ([7]), précisée par Bianchi et Franceschini ([8]), basée sur un stimulus mécanique exercé chez la Souris ([9]) et comme analgésique le bromhydrate de *l*-méthadone, administré par la voie sous-cutanée, à des groupes de 20 souris, aux doses de 3 ou 4 μg/g ([10]).

La sérotonine (sulfate de créatinine et de 5-hydroxytryptamine) a été administrée par la voie sous-cutanée, aux doses, non analgésiques, de 5 à 100 μg/g. Dans les expériences d'associations sérotonine-*l*-méthadone, l'analgésique a été administré à des groupes de 10, 15 ou 20 souris, immédiatement ou 20 mn après la sérotonine.

La réserpine (serpasil) a été administrée par la voie intrapéritonéale, à des doses variant de 0,25 à 5 μg/g, 1 h à 24 h avant la *l*-méthadone. Nous avons vérifié que la réserpine seule ne provoque jamais d'analgésie et que le solvant ([11]) dans lequel elle est dissoute est également sans influence sur l'action analgésique de la *l*-méthadone.

Nous avons rassemblé dans le tableau suivant ([12]) les résultats obtenus dans nos expériences, qui ont été effectuées sur deux lots de Souris de sensibilité différente.

Il s'ensuit que :

1° La sérotonine est capable, à des doses variant de 5 à 20 μg/g, d'augmenter deux à trois fois la durée de l'analgésie provoquée par la *l*-méthadone, à condition d'être administrée 20 mn avant celle-ci. A doses plus élevées, elle diminue le pourcentage des animaux analgésiés.

2° La réserpine qui, à doses faibles (0,25 à 0,5 μg/g), ne modifie pas les effets analgésiques de la *l*-méthadone, lorsqu'elle est administrée 3 h avant elle, diminue, à la dose de 1 à 5 μg/g, le pourcentage des animaux analgésiés par la *l*-méthadone et la durée de l'analgésie.

Influence de la sérotonine et de la réserpine sur l'action analgésique de la l-méthadone.

Substances associées (μg/g).	Bromh. *l*-méthadone (μg/g).	Intervalle entre les deux injections (h).	Expériences sur deux lots de souris de sensibilité différente			
			A (*).	B (**).	A (*).	B (**).
	4	–	50	96	62	100
	3	–	–	–	25	75
		1re *partie : Sérotonine.*				
5	4	0	64	66	–	–
10	4	0	55	80	–	–
5	4	1/3	123	90	–	–
10	4	1/3	104	87	95	100
20	4	1/3	147	70	–	–
100	4	1/3	41	27	–	–
5	3	1/3	–	–	58	80
10	3	1/3	–	–	62	90
20	3	1/3	–	–	80	60
100	3	1/3	–	–	79	50
		2e *partie : Réserpine.*				
2	4	1	31	90	–	–
5	4	1	33	60	–	–
0,25	4	3	56	80	–	–
0,5	4	3	58	90	–	–
1	4	3	34	70	–	–
2	4	3	43	55	23	10
5	4	3	22	20	–	–
2	4	24	34	75	–	–

(*) A, durée de l'analgésie (minutes).
(**) B, pourcentage des animaux analgésiés.

L'analogie observée dans la potentialisation du sommeil expérimental sous l'influence de la sérotonine et de la réserpine n'est pas retrouvée vis-à-vis de l'action analgésique de la *l*-méthadone. La sérotonine potentialise

l'analgésie, la réserpine, qui favorise la décharge de sérotonine et de sympathine du cerveau, la combat.

Rappelons que le manque de parallélisme entre les effets de la sérotonine et de la réserpine a été récemment signalé par différents auteurs en ce qui concerne leur antagonisme vis-à-vis de certains convulsivants ([13]).

(*) Séance du 12 mai 1958.

([1]) B. B. Brodie et P. A. Shore, *Hormones, Brain Function and Behavior*, 1957, p. 161-180, (Ed. Acad. Press. New-York) et P. A. Shore et B. B. Brodie (1957), *Psychotropic Drugs*, édité par Garattini et Ghetti, p. 423-427, Ed. Elsevier Publishing Company.

([2]) H. Bein, F. Gross, J. Tripod et R. Meier, *Schweitz. Med. Wschr.*, 83, 1953, p. 1007-1012.

([3]) Le fait que la réserpine est dépourvue de propriétés analgésiques pourrait être interprété comme un argument en défaveur d'une intervention des substances adrénaliniques dans l'analgésie — tout au moins d'une action au niveau du système nerveux central — intervention qui pourrait être invoquée, lorsque Vogt, *J. Physiol. London*, 123, 1954, p. 451-481, montra que la morphine, comme d'ailleurs la réserpine elle-même (Holzbauer et Vogt, *J. Neurochim.*, 1, 1956, p. 8-17), favorise la mise en liberté de sympathine à partir de l'hypothalamus.

([4]) J. A. Schneider, *Proc. exp. Biol. Med.*, 87, 1954, p. 614-615.

([5]) J. Tripod, H. J. Bein et R. Meier, *Archiv. intern. Pharmacodyn.*, 96, 1954, p. 406-425, ont montré que la réserpine est antagoniste, d'une part, de la motilité de la Souris expérimentalement augmentée par la morphine et, d'autre part, du catatonus de la queue provoqué par cette substance (phénomène de Straub).

([6]) S. Courvoisier, J. Fournel, R. Ducrot, M. Kolsky, P. Koetschet, *Arch. intern. Pharmacodyn.*, 92, 1953, p. 305-361.

([7]) F. Haffner, *Deut. Med. Woch.*, 55, 1929, p. 731-734.

([8]) C. Bianchi et J. Franceschini, *Brit. J. Pharmacol.*, 9, 1954, p. 280-284.

([9]) L. Buchel et O. Tanguy, *Anesthésie et Analgésie*, 13, 1956, p. 879-887.

([10]) L. Buchel, Jeanne Lévy et O. Tanguy, *Anesthésie et Analgésie*, 14, 1957, p. 469-490.

([11]) Les Établissements Ciba nous ont fourni le serpasil et son solvant.

([12]) Dans les expériences antérieures ([9]), sur 60 souris expérimentées, 87 % des animaux recevant 4 μg/g de *l*-méthadone ont été analgésiés 45 mn, les limites de confiance étant de ± 3,8 pour P = 0,05.

([13]) C. Bianchi, *Nature*, 179, 1957, p. 202-203 et W. Kobinger, *Acta Pharmacol. et toxicol.*, 14, 1958, p. 138-147.

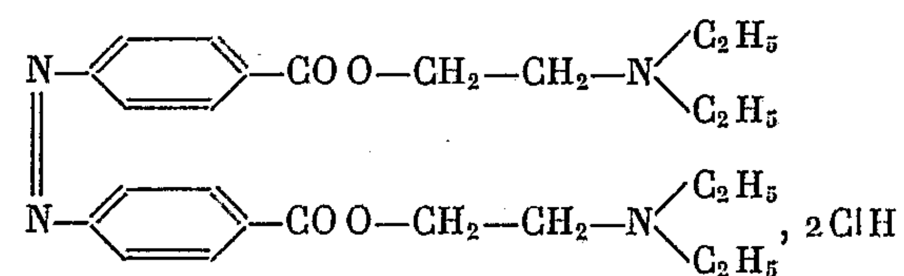
(*Laboratoire de pharmacologie et matière médicale de la Faculté de Médecine de Paris.*)

PHARMACOLOGIE. — *Sur quelques actions pharmacologiques d'une procaïne doublée sur l'azote aminé (azoprocaïne).* Note de MM. **René Hazard, Jacques-R. Boissier, Charles Malen** et M[lle] **Suzanne Larno**, présentée par M. Léon Binet.

Le doublement de la molécule de la procaïne par passage de la fonction amine en para à la fonction azoïque ne modifie pas le sens des actions

physiologiques de la procaïne mais les rend quantitativement plus marquées.

Nous avons préparé le dichlorhydrate de l'azo bis 4-4' (phénylcarboxylate de diéthylamino éthyl) que nous désignons pour simplifier sous le nom de chlorhydrate d'azoprocaïne.



La base, rouge brique, fond à 69-70°, le chlorhydrate à 224-226° (MicroKofler).

Nous avons déterminé quelques-unes des actions pharmacologiques de ce chlorhydrate par comparaison avec celui de la procaïne.

L'azoprocaïne est 1,5 fois plus toxique que la procaïne chez la Souris par voie intraveineuse. D'une manière générale, elle exerce chez divers animaux de laboratoire les mêmes actions, qualitativement, que la procaïne mais à des doses de deux à trois fois plus faibles.

Elle provoque par injection intraveineuse lente de la solution aqueuse de son chlorhydrate chez le Lapin et la Souris des convulsions auxquelles succède, aux doses plus élevées, la paralysie.

Elle exerce sur les organes à innervation autonome les mêmes actions que la procaïne, à l'intensité près. Elle se comporte comme un ganglioplégique, diminuant en proportion des doses utilisées l'excitabilité électrique du vague, augmentant chez l'animal à vagues intacts les effets hypertenseurs de l'adrénaline injectée, diminuant puis supprimant les effets de la nicotine sur la pression artérielle.

L'azoprocaïne, plus intensément que la procaïne, diminue puis inverse chez le Chien l'action hypertensive qu'exerce à doses élevées l'acétylcholine en présence de doses fortes d'atropine.

Sur l'iléon de Cobaye, son action varie de sens suivant les concentrations : augmentation ou diminution du tonus et des mouvements spontanés; mais elle atténue ou supprime le spasme provoqué par l'acétylcholine.

Son injection intraveineuse provoque chez le Chien une chute marquée et prolongée de la pression carotidienne, même en présence d'atropine. Cette chute s'accompagne d'une dépression du cœur, surtout marquée au niveau de l'oreillette.

L'azoprocaïne dilate fortement les vaisseaux périphériques comme ceux de la patte du Chien — même à des doses qui ne modifient pas la pression générale. On retrouve ici, encore plus marquée, l'effet sympatholytique de conduction exercé par la procaïne.

Comme celle-ci enfin, mais à des concentrations deux fois plus faibles, elle produit l'anesthésie locale de surface (cornée du Lapin).

(Faculté de Médecine de Paris, Laboratoire de Pharmacologie.)

PHARMACODYNAMIE. — *Action de l'acide phényléthylacétique sur l'ototoxicité due à la dihydrostreptomycine chez le Rat et sur le vertige expérimental de la Souris.* Note (*) de M. **René Ducrot** et Mme **Odette Leau**, présentée par M. Marcel Delépine.

En 1953, J. Redel et J. Cottet [1] ont décrit l'activité cholérétique et hypocholestérolémiante, chez l'animal et chez l'homme, de l'acide phényléthylacétique (acide phényl-2 butyrique) et, en 1956, J. Bouche [2], [3] et son collaborateur M. Fourati [4] ont montré l'intérêt de la phényléthylacétamide dans le traitement des troubles cochléo-vestibulaires, et plus particulièrement des vertiges, chez les athéromateux.

Nous avons étudié l'action de l'acide phényléthylacétique, d'une part vis-à-vis de l'ototoxicité du sulfate de dihydrostreptomycine chez le Rat et, d'autre part, vis-à-vis du vertige expérimental provoqué mécaniquement chez la Souris.

Les essais d'ototoxicité ont été effectués à l'aide de la technique décrite par S. Courvoisier et O. Leau [5] qui ont montré qu'un traitement quotidien prolongé par les antibiotiques du groupe de la streptomycine provoque chez le Rat l'apparition d'une surdité dont il est facile d'apprécier l'évolution au moyen d'un réflexe conditionné à un stimulus sonore. Dans ce test, le seuil de perception auditive de l'animal normal est de 92 dB. Les rats conditionnés sont traités, chaque jour pendant 15 semaines, par les produits à étudier et l'on mesure, une fois par semaine, l'acuité auditive des animaux en déterminant le seuil de la perception auditive.

Les rats, répartis en trois groupes de dix, ont reçu quotidiennement :

1er groupe : 100 mg/kg s. c. de sulfate de dihydrostreptomycine dans un volume de 5 ml/kg;

2e groupe : 100 mg/kg s.c. de sulfate de dihydrostreptomycine + 100 mg/kg s. c. d'acide phényléthylacétique, dans un volume de 5 ml/kg;

3e groupe : 100 mg/kg s. c. de sulfate de dihydrostreptomycine dans un volume de 5 ml/kg + 300 mg/kg p. o. d'acide phényléthylacétique dans un volume de 5 ml/kg.

Deux groupes de dix animaux témoins ont reçu respectivement :

l'un : 5 ml/kg s. c. de soluté physiologique (témoins correspondant aux deux premiers groupes);

l'autre : 5 ml/kg s. c. + 5 ml/kg p. o. de solué physiologique (témoins correspondant au 3e groupe).

L'acide phényléthylacétique a été utilisé sous forme de sel de sodium.

Les résultats obtenus ont montré que l'acide phényléthylacétique apporte une protection nette contre l'ototoxicité due à la dihydrostreptomycine chez le Rat; cette protection est presque totale pendant les cinq à sept premières semaines du traitement; elle tombe ensuite à 50 % environ pour se maintenir à cette valeur jusqu'à la fin des 15 semaines de l'expérience. A la dose de 300 mg/kg p. o., l'acide phényléthylacétique a sensiblement même activité qu'à la dose de 100 mg/kg s. c..

Les essais d'activité anti-vertige de l'acide phényléthylacétique ont été réalisés chez la Souris au moyen d'une technique qui a été décrite dans une précédente publication [6]; cette technique consiste à imprimer à l'animal, placé dans un tube cylindrique horizontal calé sur l'arbre d'un moteur tournant à 1000 t/mn, un mouvement de rotation autour de son axe antéro-postérieur pendant 15 s. A l'arrêt du moteur, obtenu brusquement grâce à un frein, la souris, extraite du tube, roule sur elle-même pendant 10 à 12 s dans le sens de la rotation à laquelle elle a été soumise par le moteur, puis elle se redresse et reprend son comportement normal. Ce temps de rotation de 10 à 12 s de l'animal sur lui-même est très constant d'une souris à l'autre, dans les conditions indiquées, sous réserve d'utiliser des souris de poids bien homogène (18 g).

Nous utilisons des groupes d'au moins 10 souris pour chaque dose de chaque produit étudié. Chaque animal n'est soumis au test qu'une seule fois, car même après 1 ou 2 semaines de repos, il donne des durées de rotation inférieures et très irrégulières. Pour chaque dose, différents groupes de souris sont soumis au test à des temps variables après le début du traitement, comparativement à des groupes d'animaux témoins.

L'activité d'un produit est exprimée par le pourcentage de diminution du temps moyen pendant lequel les animaux tournent sur eux-mêmes, par rapport au temps moyen des témoins. L'examen statistique des résultats par M. Desmoras a montré qu'une différence de 12 % est significative à condition que les réponses pour une même série soient homogènes. A la dose de 50 mg/kg s. c. par jour, l'acide phényléthylacétique a permis d'obtenir une protection « anti-vertige » de 15 à 17 % à partir de 2 à 3 jours de traitement, protection qui a atteint 32 % le septième jour.

Conclusion. — L'acide phényléthylacétique atténue l'atteinte auditive due à un traitement prolongé par le sulfate de dihydrostreptomycine chez le Rat et exerce une activité antagoniste marquée vis-à-vis du vertige provoqué mécaniquement chez la Souris. Ces faits expérimentaux rejoignent les observations cliniques de Bouche et Fourati.

(*) Séance du 12 mai 1958.

(1) J. Redel et J. Cottet, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2553.

(²) J. Bouche, Communication à la Société de Laryngologie des Hôpitaux de Paris du 16 janvier 1956.
(³) J. Bouche, *La Revue du Praticien*, 6, 1956, p. 2629.
(⁴) M. Fourati, *Thèse de médecine*, Paris, 1956.
(⁵) S. Courvoisier et O. Leau, *Antib. and Chem.*, 6, 1956, p. 411.
(⁶) O. Leau et R. Ducrot, *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1957, p. 1365.

(*Laboratoire de recherches* 9, *rue Jules-Guesdes, Vitry-sur-Seine.*)

MICROBIOLOGIE DU SOL. — *Sur l'utilisation de résinates métalliques comme source de carbone par le* Flavobacterium resinovorum *Delaporte et Daste.* Note de M. **Philippe Daste**, présentée par M. Roger Heim.

Le *Flavobacterium resinovorum* qui est capable d'utiliser des oléorésines naturelles comme source de carbone a été cultivé avec succès sur des milieux où le carbone avait été introduit sous la forme de résinates métalliques.

J'ai isolé en 1954 dans le rhizosphère du *Pinus maritima* (Poir.) une Bactérie qui présente la particularité de pouvoir utiliser la colophane comme source de carbone (¹). Une étude plus approfondie (²) m'a ensuite permis de constater que ce microbe était capable de décomposer la fraction fixe d'un certain nombre de résines naturelles à la condition que cette fraction soit constituée d'acides résiniques isomères de l'acide abiétique. Enfin, en 1956, Mlle Delaporte et moi-même (³), ayant constaté que ce germe n'avait encore fait l'objet d'aucune description, avons établi la diagnose de cette espèce nouvelle pour laquelle nous avons proposé le nom de *Flavobacterium resinovorum.*

Il m'a paru intéressant d'étendre mes recherches, conduites jusque-là sur des résines naturelles, en essayant de vérifier si le *F. resinovorum* pouvait utiliser comme aliment carboné des dérivés artificiels de ces résines. La présente Note relate les résultats enregistrés au cours d'essais culturaux poursuivis sur des « résinates métalliques ». On appelle ainsi des produits industriels, chimiquement proches de la colophane, préparés « en remplaçant en totalité ou en partie l'hydrogène acide de la colophane par des métaux » (⁴).

Mes expériences ont été réalisées avec trois résinates (⁵) vendus sous les appellations commerciales suivantes : résinate de calcium fondu, résinate de zinc fondu et résinate de zinc neutre. Ces trois corps sont obtenus par réaction de l'oxyde métallique correspondant sur de la colophane fondue; dans le cas du dernier cité, la neutralisation des acides résiniques est totale.

Les milieux de culture (dont l'aliment carboné était donc uniquement constitué par l'un de ces résinates) ont été préparés suivant la technique dont j'ai déjà décrit le protocole (²). En voici sommairement les principales

modalités : on réalise une suspension de résinate en dispersant à chaud dans quatre fois son volume d'eau une solution acétonique de résinate. L'acétone est ensuite éliminée par distillation sous pression réduite, ce qui permet d'obtenir un hydrosol stable de résinate qui a l'aspect d'un lait. De très faibles quantités d'acétone y subsistent probablement (mélanges azéotropiques), mais j'ai vérifié au moyen de témoins sans résinate qu'elles n'entrent pas en jeu dans la nutrition carbonée de la Bactérie. On ajoute à cet hydrosol les sels minéraux de la solution de Winogradsky et du nitrate de potassium. Ce milieu dont la concentration en résinate est de 10 g/l est alors gélosé, stérilisé et réparti en tubes inclinés.

L'ensemencement a été réalisé par stries à la surface des milieux à partir de la souche de *F. resinovorum* isolée en 1954 et entretenue depuis cette époque par repiquages réguliers sur gélose à la colophane.

Une constatation générale s'est dégagée de ces essais : le *F. resinovorum* se développe d'une façon très satisfaisante sur des milieux dont la source unique de carbone est constituée par du résinate de calcium, du résinate de zinc fondu ou du résinate de zinc neutre. Depuis quatre mois, la Bactérie est repiquée toutes les semaines sur ces trois milieux; elle y présente des caractères culturaux tout à fait semblables à ceux dont j'ai observé l'évolution sur résines naturelles. On retrouve notamment le phénomène d'attaque en profondeur qui se traduit par l'apparition de zones translucides envahissant progressivement la masse du milieu. Ces figures sont particulièrement nettes et contrastées dans les tubes au résinate de zinc neutre, elles sont moins visibles dans le cas du résinate de zinc fondu, et plus difficiles à déceler dans les tubes au résinate de calcium.

D'autre part, il est à constater que le *F. resinovorum* peut être cultivé sur des milieux dont la teneur en zinc est au minimum de 10^{-4} g/ml (le résinate de zinc fondu contient 3 % de zinc métal, le résinate neutre 8 %). C'est là un fait assez remarquable si l'on songe à la toxicité de ce métal : dans le cas des cultures de tissus végétaux, Heller [6] a observé des débuts d'intoxication pour des concentrations de 10^{-5} g/ml en sulfate de zinc et un travail plus ancien de Winslow et Éloïse Haywood [7] prouve que la sensibilité de certaines Bactéries à l'égard du chlorure de zinc est encore plus grande.

Des expériences sont en cours afin de préciser la nature de ce phénomène.

Quoi qu'il en soit, ces résultats montrent que les acides résiniques sont utilisables comme source de carbone par le *F. resinovorum* quand ils sont introduits dans les milieux de culture non seulement sous forme libre, mais encore sous forme de sels. Il reste à examiner si des dérivés plus éloignés des résines naturelles (résines abiéto-glycérophtaliques, abiéto-formophénoliques, etc.) sont eux aussi assimilables par cette Bactérie.

([1]) PH. DASTE, *C. R. Soc. Biol.*, 148, 1954, p. 515.
([2]) PH. DASTE, *Recherches sur l'écologie bactérienne dans la rhizosphère de quelques plantes supérieures* [*Thèse Sciences*, Paris, 1956; *Rev. Cytol. et Biol. vég.* (sous presse)].
([3]) B. DELAPORTE et PH. DASTE, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 831.
([4]) R. LOMBARD, *Colophane et dérivés in* G. CHAMPETIER et H. RABATE, *Chimie des peintures, vernis et pigments*, Dunod, Paris, 1956.
([5]) Échantillons et documentation technique communiqués par la Société Sheby, 2, rue de la Trémoille, Paris (8e).
([6]) R. HELLER, *Recherches sur la nutrition minérale des tissus végétaux cultivés in vitro* (*Thèse Sciences*, Paris, 1953; *Ann. des Sc. Nat. Bot.*, 11e série, 14, 1953, p. 223).
([7]) C. E. A. WINSLOW et E. T. HAYWOOD, *J. Bacteriology*, 22, 1931, p. 49.

(*Laboratoire de Biologie végétale S. P. C. N., Faculté des Sciences, Poitiers.*)

SÉROLOGIE. — *Étude sérologique d'un sujet hybride, Mouton × Chèvre : un Chabin.* Note (*) de MM. **MARCEL THERET** et **CZESLAW MACKOWIAK**, présentée par M. Clément Bressou.

La nature hybride d'un sujet présumé Chabin a pu être précisée par l'emploi de réactions hémolytiques.

Le Chabin, hybride Mouton × Chèvre (*Ovis ariès × Capra ibex*) est considéré comme un hybride douteux; nombre d'auteurs nient son existence. Si les œufs hybrides peuvent se développer *in utero*, les fœtus qui en découlent ne sont généralement pas viables ([1]).

Nous avons pu nous procurer un animal présumé Chabin. Celui-ci, né d'une Chèvre qui avait été couverte par un Bélier, présente un certain nombre de caractères morphologiques ovins que nous avons déjà étudiés ([2]).

Nous avons voulu vérifier sérologiquement son origine hybride. Pour cela, nous avons fait appel aux réactions hémolytiques, qui semblent devoir donner satisfaction.

Trois groupes de Lapins permirent d'obtenir des sérums anti-hématies de Mouton, de Chèvre, et du sujet présumé Chabin. Les différents sérums anti, mis en présence d'hématies de Mouton, de Chèvre et de Chabin, donnèrent, pour chaque réaction effectuée, un certain taux d'hémolyse. Les différents résultats figurent dans le tableau suivant (chaque réaction a fait l'objet d'un double contrôle).

Sérums de lapins.	Hématies.		
	Mouton.	Chèvre.	Chabin.
Anti-hématies de mouton	$\frac{1}{1533}$	$\frac{1}{500}$	$\frac{1}{800}$
» chèvre	$\frac{1}{500}$	$\frac{1}{1000}$	$\frac{1}{1000}$
» chabin	$\frac{1}{500}$	$\frac{1}{500}$	$\frac{1}{2000}$

L'étude de ce tableau permet de conclure que, sérologiquement, le sujet présumé Chabin, se place bien entre le Mouton et la Chèvre. C'est ainsi que le sérum de Mouton anti-hématies de Chabin hémolyse au même taux les hématies de Mouton et de Chèvre. Pour le sérum anti-hématies de Mouton, le taux d'hémolyse des hématies de Chabin se place entre ceux des hématies de Mouton et de Chèvre. Une remarque est à faire au sujet du sérum anti-hématies de Chèvre qui hémolyse au même taux les hématies de Chèvre et de Chabin.

L'individu hybride serait-il, sérologiquement tout au moins, plus près du type caprin que du type ovin ?

Ce fait a été confirmé par les travaux de Mme Valot-Gostinsky ([3]) qui, pour le même animal, avec une méthode sérologique différente (réactions sérums-antisérums) a obtenu les mêmes résultats et fait les mêmes constatations.

Quoi qu'il en soit, il apparaît que l'application de la sérologie à la diagnose des hybrides est possible et que le sujet étudié semble bien être un véritable Chabin.

Si, expérimentalement, on n'a pu obtenir de Chabins vivants, il reste vrai que les accouplements entre Bélier et Chèvre ne sont pas impossibles, mais ils ne sont que très exceptionnellement féconds.

(*) Séance du 12 mai 1958.

([1]) B. L. Warwick et R. O. Berry, *J. Heredity*, 40, 1949, p. 297-303.

([2]) E. Letard et M. Théret, *C. R. Acad. Agric.*, 38, 1952, p. 739-741.

([3]) Mme M. Valot-Gostinsky, *La Sérologie systématique. Application à l'étude d'un hydride Mouton × Chèvre* (*Thèse Doctorat Vétérinaire*, Paris-Alfort, 1955).

La séance est levée à 16 h.

L. B.

ERRATA.

(*Comptes rendus* du 10 mars 1958.)

Note présentée le même jour, de M. *Raymond Quelet* et Mme *Colette Broquet-Borcel*, Contribution à l'étude des ω-halogéno et ω-amino-gem-diaryléthanes; dérivés obtenus par condensation du chloracétal et de l'aminoacétal sur l'α-méthoxynaphtalène :

Page 1568, 19e ligne, *au lieu de* Analyse : ($C_{24}H_{23}O_2N$), calculé %, C 74,88; H 6,45, *lire* Analyse : ($C_{24}H_{23}O_2N$, CH_3CO_2H), calculé %, C 74,88; H 6,53.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances d'avril 1958.

A Ciba foundation Symposium. *The cerebrospinal fluid. Production, Circulation and Absorption*, by G. E. W. Wolstenholme and Cecilia M. O'Connor. London, J. and A. Churchill Ltd., 1958; 1 vol. 21 cm.

Laplace's Succession to Bézout's Post of examinateur des élèves de l'Artillerie a case history in the Lobbying for scientific appointments in France during the Period preceding the French Revolution, by Denis I. Duveen and Roger Hahn, in *Isis*, vol. 48, Part. 4, nº 154, 1957. New York, Official quaterly Journal of the history of science society; 1 fasc. 25,5 cm.

Lavoisier, Fourcroy et le scrutin épuratoire du lycée de la rue de Valois, par Georges Kersaint. Extrait du *Bullëtin de la Société chimique de France*, nº 2, 1958; 1 tirage à part, 27 cm.

École normale supérieure. Séminaire C. Chevalley 1956-1958. *Classification des groupes de Lie algébriques*. Vol. I. Exposés 1 à 13. Vol. II. Exposés 14 à 24. Paris, Secrétariat mathématique, 1958; 2 vol. multicopiés, 27 cm.

Encyclopédie biogéographique et écologique. X. Peuplement végétal des hautes montagnes de l'Afrique du Nord, par P. Quézel. Paris, Paul Lechevalier, 1957; 1 vol. 25,5 cm.

Le volcanisme lunaire et terrestre, par Alexandre Dauvillier, in *Sciences d'aujourd'hui*. Paris, Albin Michel, 1958; 1 vol. 19,5 cm.

Précis de Pétrographie. Roches sédimentaires, métamorphiques et éruptives, par Jean Jung. Paris, Masson, 1958; 1 vol. 24,5 cm.

Recherches sur les Chrysophycées. Morphologie, Phylogénie, Systématique, par Pierre Bourrelly, in *Revue algologique*, Mémoire hors série, nº 1. Paris, Muséum national d'histoire naturelle, 1957; 1 vol. 25 cm (présenté par M. R. Heim).

Id. Série B, nº 32 : *Premier symposium sur la spécificité parasitaire des parasites de Vertébrés*. Paris, Secrétariat de l'U. I. S. B. s. d.; 1 vol. 24,5 cm.

Union internationale des Sciences biologiques. Série B, colloques, nº 23. *Le rôle des techniques biométriques en recherches biologiques*. Campinas, Brazil, July 1955. Napoli, Secrétariat général de l'U. I. S. B.; 1 vol. 23 cm (en langue anglaise).

Université de Paris. Les conférences du Palais de la Découverte. Série A, nº 232 : *L'intérêt scientifique des satellites artificiels*, par Étienne Vassy; nº 233 : *La séparation électromagnétique des isotopes et ses applications*, par R. Bernas; nº 234 : *Microscopie et diffraction électroniques*, par P. Selme. Série D, nº 53 : *Un grand humaniste* :

William Harvey (1578-1657) *et la découverte de la circulation du sang*, par Louis Chauvois; n° 54 : *La chimie au XVIII*e *siècle avant Lavoisier*, par Douglas Mckie. Paris, 1957 et 1958; 5 fasc. 18 cm.

Institut d'astrophysique de l'Université de Liège. Observatoire royal de Belgique. *An atlas of nitrous oxide, Methane and Ozone infrared absorption Bands*. Part. II. *Measures and Identifications*. — *Nitrous oxide and Methane bands from* 2.8 *to* 8.9 *microns*, by M. Migeotte, L. Neven, J. Swensson. *Ozone bands from* 3.2 *to* 10.2 *microns*, by E. Vigroux, M. Migeotte, L. Neven, J. Swensson. Special volume edited by the Institut d'astrophysique de l'Université de Liège, 1958; 1 fasc. 27 cm.

Ueber die Cobalamine eine Mutante von Bacillus megaterium *De Bary*, von Marcelle Juillard. Thèse, Zurich, Institut für spezielle Botanik der Eidgenössischen Technischen Hochschule, 1957; 1 fasc. 24 cm.

Extraits de *Phytopathologische Zeitschrift*, Band 26, Heft 3, 1956 : *Ueber den Einfluss der Fusarinsäure auf den Gaswechsel von* Saccharomyces cerevisiæ *Hans*, von Pierre Reusser und Stephi Naef-Roth. Thèse. Band 27, Heft 2, 1956 : *Studies on* Venturiaceæ *on Rosaceous Plants*, by Radha Menon. Thèse. Band 28, Heft 3, 1957 : *Weitere Untersuchungen über Veränderungen der Reaktionslage des Birnbaumes* (Pirus communis *L.*) *gegenüber der Mistel* (Viscum album *L.*), von Roland Scholl. Thèse. Band 30, Heft 4, 1957 : *Untersuchungen über die Ascomyceten-Gattung* Dothidea *Fr.*, von Wolfgang Lœffler. Thèse. Zurich, Institut für spezielle Botanik der Eidgenössischen Technischen Hochschule; 4 fasc. 24,5 cm.

Physikertagung Wiesbaden. Hauptvorträge der Jahrestagung 1955 *des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften*. Herausgegeben von E. Brüche, G. Schubert, L. Waldmann. Mosbach, Baden, Physik Verlag, 1956; 1 vol. 23,5 cm.

Bulletin of J. S. M. E., 1958. Vol. I, n° 1, Published by *The Japan Society of Mechanical Engineers*; 1 fasc. 26 cm.

La Société des Naturalistes de Moscou et son importance, dans le développement des sciences de la patrie, par V. A. Varsanof'Eva. Moscou, 1955; 1 fasc. 22,5 cm (en langue russe).

Ueber abwehrreaktionen bei Pflanzenkrankheiten, von Ernst Gäumann, in *Experientia*, Vol. XII/11, 1956. Basel, Suisse, Birkhäuser Verlag, 1956; 1 fasc. 30 cm.

Extraits de *Phytopathologische Zeitschrift*, Band 28, Heft 3, 1957 : *Ueber die Wirkung von Fusarinsäure auf die Wasserpermeabilität der Markzellen von Tomatenpflanzen*, von Ernst Gäumann and Wolfgang Lœffler. Band 29, Heft 1, 1957 : *Ueber Fusarinsäure als Welketoxin*, von Ernst Gäumann. Band 29, Heft 3, 1957 : *Ueber den Einfluss des Lycomarasmins und seiner Schwermetallkomplexe auf die Wasserpermeabilität pflanzlicher Protoplasten*, von Ernst Gäumann und Elisabeth Bachmann. Band 30, Heft 1, 1957 ; *Ueber den Einfluss der Eisenernährung auf die Lycomarasmin-Empfindlichkeit der Tomatenpflanzen*, von Ernst Gäumann, Elisabeth Bachmann und R. Hütter. Band 30, Heft 3, 1957 : *Ueber den Entwicklungsgang der* Puccinia oxyriae *Fckl.*, von Ernst Gäumann und Emil Müller. Band 31, Heft 1, 1957 : *Ueber den Einfluss der Ernährung auf die Schädigung der Wasserpermeabilität der Protoplasten durch Fusarinsäure*, von Ernst Gäumann und Elisabeth Bach-

MANN. Zurich, Institut für spezielle Botanik der Eidg. Technischen Hochschule; 6 tirages à part 21,5 cm.

Ueber die Toxine der Endothia parasitica (*Murr.*) *And.*, von ERNST GÄUMANN und STEPHI NAEF-ROTH. Extrait de *Pflanzenschutz-Berichte*, Vol. XIX, 1957, Heft 1/9. Zurich, Institut für spezielle Botanik der Eidg. Technischen Hochschule; 1 tirage à part 21 cm.

Uromyces brizae nov. spec., von ERNST GÄUMANN, EMIL MÜLLER, CHARLES TERRIER in *Sydowia, Annales Mycologici*, 1957. Horn, Autriche, Verlag Ferdinand Berger; 1 feuille 24,5 cm.

Carte géologique du Haut-Atlas au nord de Ksar es souk et de Boudenib. Feuilles Rich et Boudenib, à l'échelle de 1/200 000e, par G. CHOUBERT, G. DUBAR, J. HINDERMEYER, 1 pl. 84 × 79 cm.

Flore de Madagascar et des Comores (*Plantes vasculaires*). 78e famille : *Annonacées*, par A. CAVACO et M. KERAUDREN. Paris, Firmin-Didot, 1958; 1 fasc. 25 cm.

Joseph Black and fixed Air a bicentenary Retrospective, with some new or little Known material, by HENRY GUERLAC, in *Isis*, vol. 48, Part. II, 1957; 1 fasc. 25,5 cm.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU MERCREDI 28 MAI 1958.

PRÉSIDENCE DE M. PAUL MONTEL.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

HYDRAULIQUE. — *Calcul approché des réservoirs d'air des stations de pompage, avec étranglement.* Note (*) de M. **Léopold Escande**.

Appelons R, R_0 la perte de charge dans l'étranglement pour les débits Q, Q_0 et posons

$$R'_0 = \frac{R_0}{\Delta}, \qquad R' = \frac{R}{\Delta} = R'_0\, Q'^2 = R'_0\, \alpha,$$

avec les notations déjà utilisées pour le calcul en l'absence d'étranglement dans une Note précédente (1).

Première phase du mouvement. — L'équation des forces devient

$$\frac{d\alpha}{d\Omega'} = -Y'_0 + \frac{H'_0}{\Omega'} - (P'_0 + R'_0)\,\alpha,$$

avec les valeurs initiales

$$H'_0 = Y'_0 + P'_0, \qquad \Omega' = 1, \qquad \alpha = 1, \qquad \frac{d\alpha}{d\Omega'} = -R'_0.$$

Le rayon de courbure initial a pour valeur

$$\frac{(1 + R'^2_0)^{\frac{3}{2}}}{|-H'_0 + (P'_0 + R'_0)R'_0|}.$$

La construction se fait de proche en proche comme l'indique la figure 1.

Pour $\alpha = 0$, Ω' prend la valeur maximum Ω'_1 à laquelle correspond la valeur relative minimum $H'_1 = H'_0/\Omega'_1$ de la pression de l'air dans le réservoir.

La pression sous l'étranglement, en l'absence de correction hydrostatique, a pour grandeur relative à chaque instant

$$H'_e = H' - R'_0\, \alpha.$$

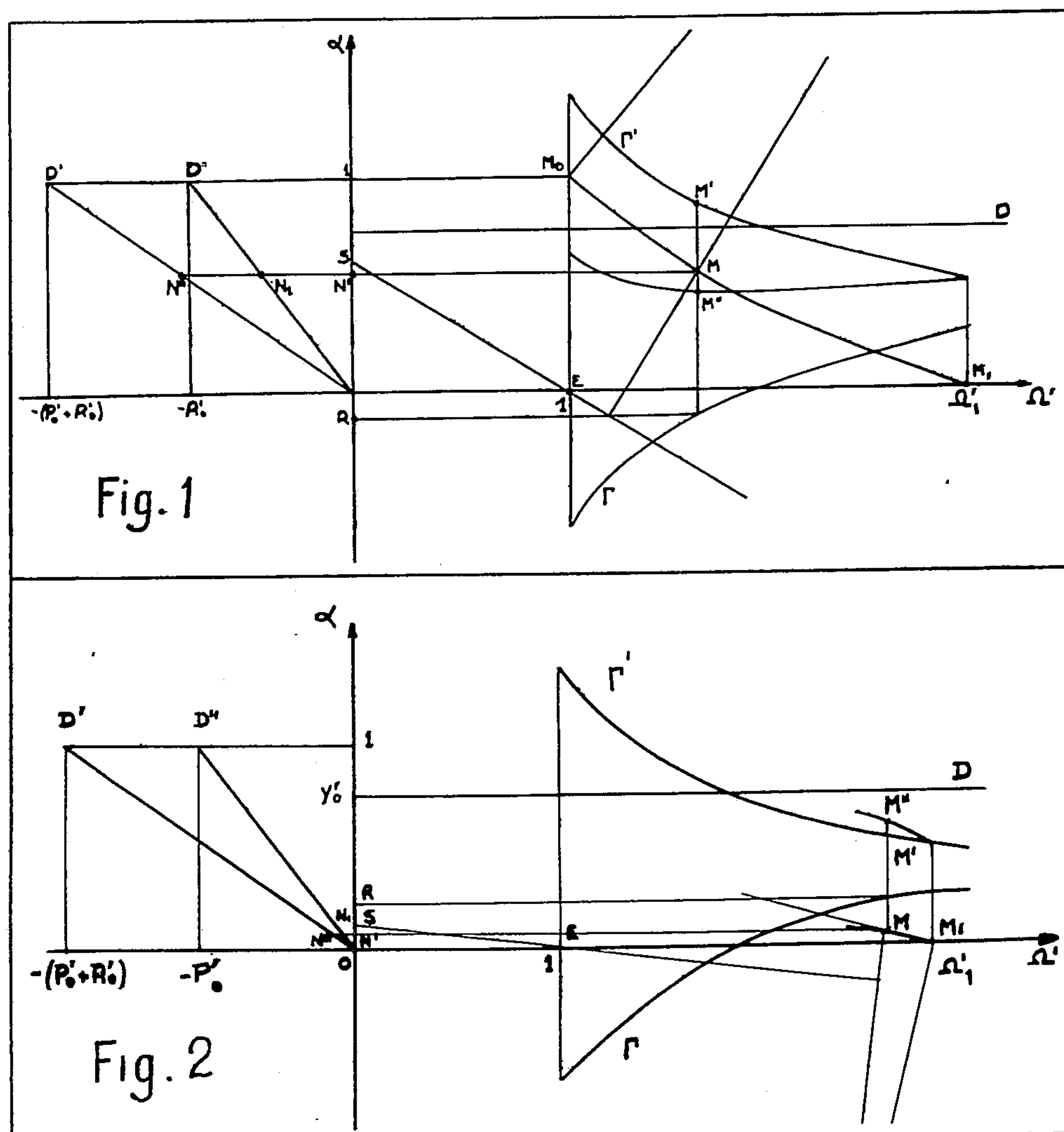
L'hyperbole Γ' donne les valeurs de

$$H' = \frac{H'_0}{\Omega'}.$$

En chaque point M de C, la verticale coupe Γ' au point M' d'ordonnée H' et l'horizontale coupe en N_1 la droite OD'' définie par les coordonnées de D'' :

$$\Omega' = -R'_0, \qquad \alpha = 1.$$

En portant $M'M'' = N'N_1$ au-dessous de M', on obtient le point M'' dont l'ordonnée est égale à H'_e.



Deuxième phase du mouvement (*fig.* 2). — On a l'équation des forces vives

$$\frac{d\alpha}{d\Omega'} = -Y'_0 + \frac{H'_0}{\Omega'} + (P'_0 + R'_0)\alpha.$$

avec les conditions initiales au point M_1 :

$$\Omega'=\Omega'_1,\qquad \alpha=0,\qquad \frac{d\alpha}{d\Omega'}=-Y'_0+\frac{H'_0}{\Omega'_1}.$$

Le rayon de courbure en M_1 a pour valeur

$$\frac{\left[1+\left(-Y'_0+\frac{H'_0}{\Omega'_1}\right)^2\right]^{\frac{3}{2}}}{\left|-\frac{H'_0}{\Omega'^2_1}+(P'_0+R'_0)\left(-Y'_0+\frac{H'_0}{\Omega'_1}\right)\right|}.$$

La courbe se construit de proche en proche à partir des normales comme dans le cas précédent.

La pression sous l'étranglement, en l'absence de correction hydrostatique a pour grandeur relative

$$H'_e=H'+R'_0\alpha.$$

On trace l'hyperbole Γ donnant, en fonction de Ω', les valeurs de

$$H'=\frac{H'_0}{\Omega'}.$$

En chaque point M de C la verticale coupe Γ' en M' et l'horizontale rencontre en N_1 la droite OD''.

En portant $M'M''=N'N_1$ au-dessus de M' on obtient le point M'' dont l'ordonnée est égale à H'_e.

(*) Séance du 19 mai 1958.

(1) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2549.

MAGNÉTISME. — *Couplage entre domaines élémentaires ferromagnétiques : effet de bascule.* Note (*) de M. **Louis Néel.**

L'auteur reprend par une méthode différente l'étude qu'il avait abordée antérieurement des couplages entre domaines élémentaires, en confirme les résultats et montre que les écarts à la fermeture des cycles d'hystérésis ne se limitent pas à la première alternance du champ appliqué mais s'étendent aussi aux suivantes avec cependant une amplitude très rapidement décroissante.

Dans une Note antérieure (1), nous avons montré qu'en prenant comme point de départ un modèle constitué par un ensemble de grains ferromagnétiques à cycles d'hystérésis rectangulaires et symétriques, indépendants les uns des autres, et en introduisant des interactions entre les grains, le cycle d'hystérésis résultant de l'ensemble n'était pas toujours fermé. En décrivant par exemple après désaimantation un cycle d'hystérésis entre les champs $+H$ et $-H$, l'aimantation obtenue à la deuxième application du champ H est supérieure

à l'aimantation donnée par la première. Au contraire pour les cycles dissymétriques décrits entre O et H, l'aimantation donnée par la deuxième application du champ H est inférieure à l'aimantation donnée par la première.

Ces propriétés ne sont pas spécifiques du modèle utilisé. On obtient des résultats analogues en introduisant des interactions entre des éléments autres que des grains : par exemple des parois de Bloch qui se déplacent dans un milieu irrégulièrement perturbé.

Nous nous bornerons à le montrer dans le cas de cycles dissymétriques décrits entre O et H, après désaimantation dans un champ alternatif lentement décroissant jusqu'à zéro. Nous supposerons simplement que l'élément possède une courbe OA de première aimantation et un cycle de recul fermé ACBDA (*fig.* 1*a*). Nous schématiserons ces propriétés en remplaçant la courbe de première aimantation par la droite OA de pente a (*fig.* 1*b*) et le cycle de recul par la droite AB de pente b, susceptible d'être décrite réversiblement aussi longtemps que le champ reste compris entre O et H. Si le champ prend une valeur supérieure à H, le point figuratif vient en un point tel que E, sur le prolongement de OA; la droite de recul correspondante reste parallèle à AB.

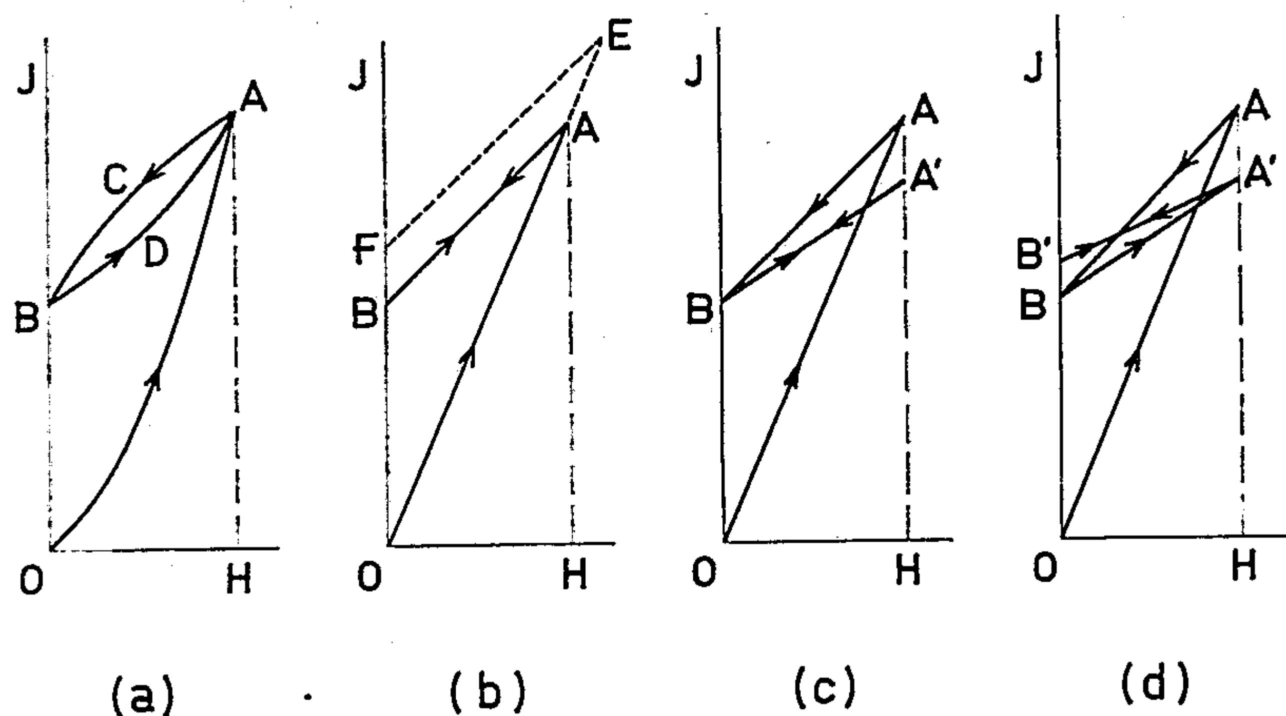


Fig. 1.

Dans ce schéma, b et surtout a dépendent du champ H; a passe par un maximum au voisinage du champ coercitif H_c. Nous appelons du premier ordre l'élément que nous venons de décrire.

Soit alors deux éléments I et II, du premier ordre, de susceptibilités a_1, a_2, pour la courbe de première aimantation, et b_1, b_2, pour la droite de recul. Associons à des variations J_1, J_2, de l'aimantation des deux éléments une énergie de couplage $-nJ_1J_2$: n est une sorte de coefficient de champ moléculaire d'interaction. Il en résulte que l'élément I est soumis au champ $H+nJ_2$ et l'élément II au champ $H+nJ_1$.

Détermination de l'aimantation des deux éléments dans le cas où l'interaction

est positive ($n > 0$). — On peut résoudre graphiquement ce problème en représentant respectivement dans deux systèmes d'axes rectangulaires, $J_1 O_1 h_1$ et $J_2 O_2 h_2$, les courbes J_1 et J_2 d'aimantation des deux éléments en fonction du champ réduit H/n. Les axes $J_2 O_2 h_2$ sont ainsi disposés que les coordonnées de O_2 par rapport à $J_1 O_1 h_1$ soient égales à $-H/n$ et $+H/n$, que $O_2 h_2$ soit parallèle à $O_1 J_1$ et que $O_2 J_2$ soit parallèle à $O_1 h_1$ (*fig.* 2*a*). Les points P d'intersection des courbes d'aimantation des deux éléments correspondent à l'état d'équilibre de l'ensemble dans le champ H. L'équilibre est stable lorsque la pente de tangente en P à la courbe d'aimantation de l'élément I est inférieure à celle de la tangente au même point à la courbe d'aimantation de l'élément II, ces deux pentes étant prises dans le même système d'axes $J_1 O_1 h_1$; l'équilibre est instable dans le cas contraire.

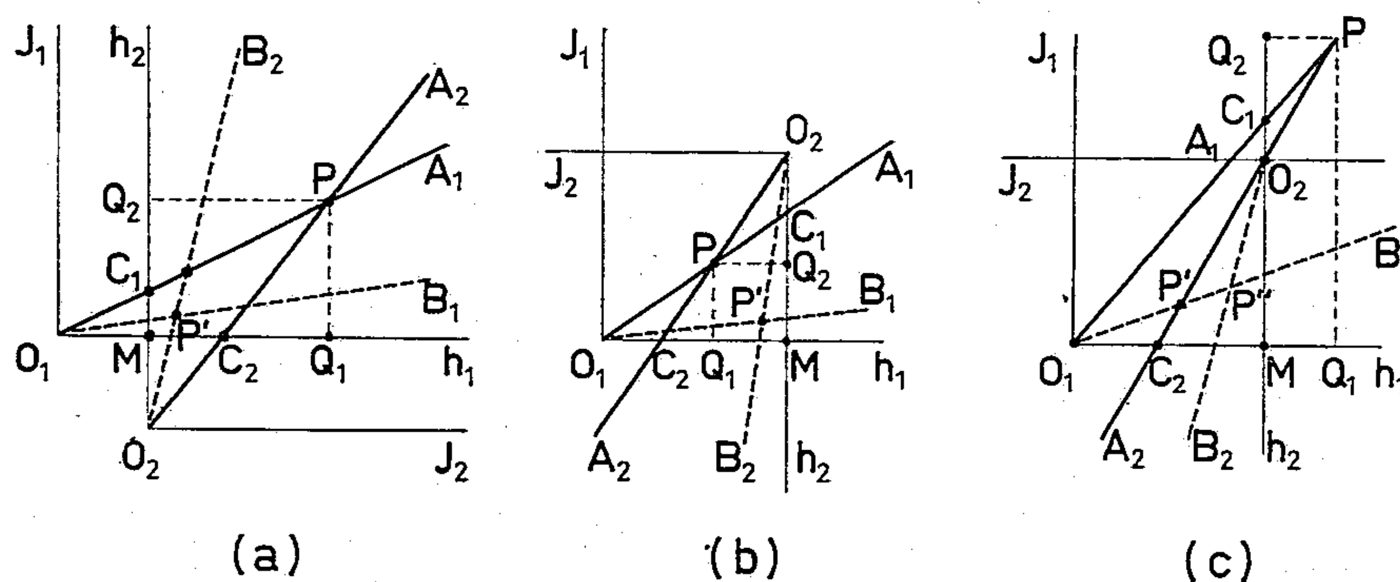


Fig. 2.

Soit ainsi (*fig.* 2*a*) $O_1 A_1$ et $O_2 A_2$ les droites de première aimantation, de pentes $a_1 n$ et $a_2 n$, des deux éléments. L'intersection P correspond à l'aimantation prise par les deux éléments interagissants, quand après désaimantation on a fait varier le champ de O à H : les coordonnées PQ_1 et PQ_2 du point P dans le système d'axes $h_2 M h_1$, où M est l'intersection de $O_1 h_1$ avec $O_2 h_2$, représentent respectivement les aimantations des éléments I et II. Elles sont plus grandes que les aimantations MC_1 et MC_2 qu'auraient prises dans le même champ H les deux éléments supposés isolés (C_1 et C_2 sont les intersections respectives de $O_1 A_1$ et de $O_2 A_2$ avec $O_2 h_2$ et $O_1 h_1$).

Les deux droites $O_1 A_1$ et de $O_2 A_2$ deviennent parallèles quand $a_1 a_2 n^2$ atteint l'unité. Le point P est rejeté à l'infini : les deux éléments s'aimantent parallèlement l'un l'autre spontanément dans un champ nul.

Lorsqu'après avoir aimanté le champ H, on ramène le champ à O, tout se passe comme si l'on appliquait un champ $-H$ à des éléments de susceptibilités b_1 et b_2, correspondant aux droites de recul. Les variations correspondantes d'aimantation sont les coordonnées changées de signe, dans le système d'axes $h_2 M h_1$, du point P' d'intersection des deux droites de recul $O_1 B_1$ et $O_2 B_2$ de

pentes $b_1 n$ et $b_2 n$. Lorsqu'on ramène le champ à la valeur H, les nouvelles variations d'aimantation correspondent au même point P′ et sont de signe contraire aux précédentes. Il en résulte que la deuxième application du champ H donne la même aimantation que la première. Les interactions modifient la susceptibilité résultante mais ne changent pas l'allure générale des courbes d'aimantation qui restent analogues à celles d'un élément du premier ordre (*fig.* 1 *b*).

Cas où l'interaction est négative ($n < 0$). — Dans ce cas qui est le plus intéressant, les axes $J_2 O_2 h_2$ sont ainsi disposés que les coordonnées de O_2 par rapport à $J_1 O_1 h_1$ soient égales toutes deux à $-H/n$ et que $O_2 J_2$ et $O_2 h_2$ soient respectivement antiparallèles à $O_1 h_1$ et à $O_1 J_1$ (*fig.* 2*b*) : les notations sont identiques à celles de la figure 2*a*.

Les variations d'aimantation correspondant à l'application du champ H, puis à sa suppression, sont représentées par les coordonnées des points P et P′ : elles sont plus faibles que les variations d'aimantation des éléments supposés isolés mais présentent la même allure générale. L'aimantation résultante des deux éléments en interaction a donc l'allure représentée sur la figure 1*b*, comme dans le cas précédent.

Le cas que nous venons d'analyser est celui de la figure 2*b* où les points C_1 et C_2 sont respectivement compris entre O_2 et M et entre O_1 et M : il correspond à des interactions relativement faibles. Lorsque les interactions deviennent fortes et que $a_1 a_2 n^2$ atteint l'unité, le point P est rejeté à l'infini et les deux éléments s'aimantent antiparallèlement l'un l'autre spontanément dans un champ nul. Un cas intermédiaire est celui où seul $a_1 n$ est inférieur à -1, le produit $a_2 n$ étant compris entre 0 et -1 : il est représenté sur la figure 2*c*, où les notations de la figure 2*a* ont été conservées. Le point C_1 est au-delà de O_2.

L'aimantation $J_1 = Q_1 P$, prise à l'application du champ H, est positive, mais l'aimantation $J_2 = Q_2 P$ de l'élément II est négative. A la suppression du champ H, les variations d'aimantation des deux éléments sont toutes les deux négatives, c'est-à-dire, en ce qui concerne l'élément II, dans le même sens que la variation antérieure. Il en résulte que le point représentatif de ces variations ne se trouve plus à l'intersection P″ des deux courbes de recul $O_1 B_1$ et $O_2 B_2$ mais à l'intersection P′ de $O_1 B_1$ avec la droite $O_2 A_2$ de première aimantation de l'élément II.

C'est seulement à la deuxième application du champ H que la variation d'aimantation de l'élément II est enfin de signe contraire à la variation antérieure : le point figuratif est alors en P″. Les cycles d'aimantation sont représentés sur la figure 1*c*. Le point A′ obtenu à la deuxième application du champ H est au-dessous de A : en effet la variation résultante d'aimantation au cours de cette deuxième application, égale à la somme des coordonnées de P″, est inférieure à la somme des coordonnées de P′, puisque la pente de P′P″,

égale à $-b_1 n$, est inférieure à l'unité. Au cours des variations ultérieures du champ entre les limites O et H, l'aimantation résultante décrit réversiblement la droite BA′. Nous dirons que des cycles du type 1 *c* caractérisent un élément du deuxième ordre. Les propriétés magnétiques d'un tel élément sont schématiquement définies par trois valeurs *a*, *b*, *c*, de la susceptibilité ($a > b > c$), correspondant à la première croissance du champ, à sa suppression puis à son rétablissement. Seule *c* est une véritable susceptibilité réversible.

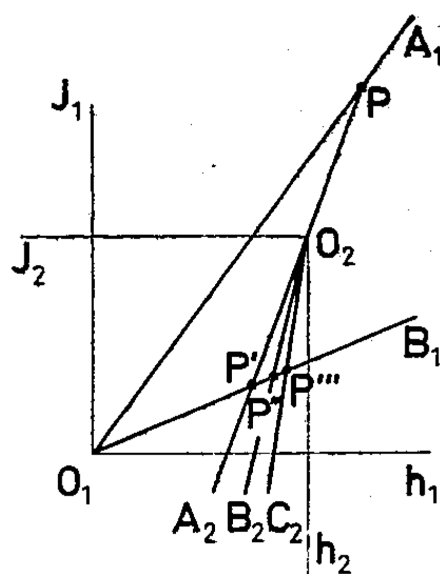


Fig. 3.

On peut aller plus loin encore dans cette voie en imaginant qu'un élément du premier ordre, de susceptibilités a_1 et b_1, interagisse avec un élément du second ordre, de susceptibilités a_2, b_2, c_2 : supposons en outre que seul parmi les produits des types $-an$ ou $-bn$, le produit $-a_1 n$ soit supérieur à l'unité. Le diagramme figuratif est celui de la figure 3 où les pentes des droites O_1A_1, O_1B_1, O_2A_2, O_2B_2, O_2C_2, sont égales à $-a_1n$, $-b_1n$, $-a_2n$, $-b_2n$, $-c_2n$, dans leur système respectif d'axes. On vérifie aisément que les points figuratifs correspondant aux valeurs successives H, O, H, O, du champ appliqué sont les points P, P′, P″, P‴. Les cycles sont représentés sur la figure 1 *d* où les pentes des droites d'aimantation successives, OA, AB, BA′, A′B′ vont en décroissant puisque les sommes des coordonnées des points P, P′, P″, P‴ vont en décroissant. Signalons que la dernière droite A′B′ est réversible. L'élément que nous venons de décrire est du troisième ordre.

En introduisant des couplages de plus en plus complexes, on forme ainsi des éléments d'un ordre *n* quelconque dont le diagramme d'aimantation est composé de $n+1$ droites de pentes décroissantes. Les extrémités, inférieure B_j et supérieure A_j, de ces droites doivent tendre vers des points limites B_∞ et A_∞. En somme le cycle de recul O, H tend à se coucher sur l'horizontale, par une sorte de mouvement de bascule, en passant de la position initiale BA à la position finale $B_\infty A_\infty$.

Il doit être assez rare que $-an$ soit supérieur à l'unité. On peut en effet montrer que, puisque *a* est au plus de l'ordre de J_s/H_c (J_s, aimantation rémanente;

H_c, champ coercitif), cette éventualité correspond au cas où l'énergie maximale de couplage nJ_s^2 est de l'ordre de l'énergie d'hystérésis interne $H_c J_s$ d'un élément. La probabilité $1/r$ pour qu'un élément donné satisfasse à l'inégalité $-an > 1$ doit donc être faible. Au surplus, il est certainement impossible de satisfaire à la condition $-bn > 1$: on sait en effet que dans un corps comme le fer la valeur de b est largement inférieure au dixième de la plus grande valeur de a.

D'autre part, les interactions dans un élément du $n^{\text{ième}}$ ordre résultent d'interactions entre n éléments du premier ordre dont $n-1$ satisfont à l'inégalité $-an > 1$. La probabilité de rencontrer un élément du $n^{\text{ième}}$ ordre est donc de l'ordre de $1/r^n$. En réalité, elle doit être encore beaucoup plus faible car des empêchements stériques doivent strictement limiter le nombre des éléments du premier ordre susceptibles d'interagir deux à deux avec des valeurs de n notables. Finalement, si nous considérons la série des segments de droite AA', BB', A'A'', B'B'', ..., chaque terme ne doit être qu'une petite fraction du précédent, de sorte que les points limites A_∞ et B_∞ doivent pratiquement être atteints très rapidement.

Les résultats obtenus par la méthode développée dans cette Note confirment ainsi ceux qui avaient été obtenus antérieurement (1), mais avec une précision supplémentaire. La méthode initiale ne mettait en jeu que des couplages entre deux grains : on trouvait ainsi que les points A', A'', ... d'une part et B, B', B'', ... d'autre part, devaient être confondus. Strictement, il n'en est rien et les écarts à la fermeture des cycles de recul doivent se manifester non seulement à la première alternance du champ, mais aussi aux suivantes.

On peut reprendre des raisonnements analogues aux précédents quoique plus compliqués pour les cycles *symétriques* décrits entre $-H$ et $+H$ et montrer que les écarts à la fermeture du cycle se manifestent non seulement à la première demi-alternance du champ mais aussi aux suivantes, quoique avec des amplitudes rapidement décroissantes. Il s'agit alors, en accord avec les résultats antérieurs, d'un léger redressement du cycle dont la pente moyenne augmente : c'est encore une sorte de mouvement de bascule mais dans le sens positif. Nous rappelons que la bascule était négative pour les cycles dissymétriques décrits entre O et H. Comme les cycles symétriques sont dépourvus de reptation, la bascule positive doit être plus facile à étudier que la bascule négative.

Du point de vue expérimental, les observations, notamment celles encore inédites de Nguyen Van Dang, semblent confirmer l'existence d'une bascule positive des cycles symétriques et pour les cycles dissymétriques, d'une bascule négative superposée à une reptation. Elles montrent aussi que l'effet de bascule n'est pas limité à la première alternance mais s'étend aussi aux suivantes en décroissant très rapidement.

(*) Séance du 19 mai 1958.

(1) L. Néel, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2313.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la préparation du calcium par dissociation de son carbure*. Note (*) de M. **Louis Hackspill** et Mme **Nicole Platzer.**

Le carbure de calcium, subit, dans le vide, une dissociation thermique. Au-dessus de 1500° le départ de vapeur métallique est assez rapide pour entraîner mécaniquement une proportion importante de carbone libre. On peut séparer cette impureté en filtrant la vapeur à travers une plaque poreuse de graphite. On condense ensuite du calcium ne renfermant plus que 0,6 % de carbone non combiné.

Dès 1898, Henri Moissan [1] avait signalé que le carbure de calcium se dissocie d'une façon appréciable à une température voisine de celle à laquelle il se forme. C'est pourquoi le carbure industriel contient toujours du graphite.

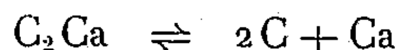
Quelques années plus tard Bredig [2] remarque que le carbure à haute teneur en C_2Ca, passe du brun au noir lorsqu'on le maintient pendant un certain temps à une température de beaucoup inférieure à son point de fusion (F $\sim$ 2 300°). L'auteur attribue ce changement de coloration à un dépôt de carbone provenant de la dissociation d'hydrocarbures occlus.

Erlwein Warth et Beutner [3] ont obtenu la même modification avec du carbure de calcium chauffé seul ou avec différents sels entre 500 et 1 500°. N'ayant, en aucun cas, obtenu trace de calcium métallique ils estiment qu'il y a eu formation d'un sous-carbure avec mise en liberté de carbone.

Briner et Kuhne [4] sont d'un avis différent. Ayant chauffé du carbure industriel à 900° pendant 7 à 10 h dans l'air et dans le vide ils ont toujours constaté la mise en liberté de carbone, mais le carbure résiduaire décomposé par l'eau donne uniquement de l'acétylène tandis qu'un sous-carbure ou du calcium métallique donneraient de l'hydrogène.

On s'explique très bien que la présence de calcium métallique ait passé inaperçue des divers chercheurs précités en raison d'une part, des très petites quantités libérées et, d'autre part, de la facilité avec laquelle le métal alcalinoterreux réagit sur les autres éléments.

La dissociation du carbure de calcium



$$C_2Ca \rightleftharpoons 2C + Ca$$

a été mise en évidence d'une façon indiscutable, en 1921, par Erling Botolfsen [5] dans un travail de thèse fait à la Faculté des Sciences de Strasbourg sous la direction de l'un de nous. Pour arriver à recueillir le calcium volatilisé il a fallu opérer dans un vide poussé, inférieur au 1/100e de millimètre de mercure avec une pompe à grand débit (pompe de Gaede à mercure) en plaçant un réfrigérant en fer à quelques centimètres seulement au-dessus du carbure porté à haute température. A 1 050°, au bout de 18 h, on a obtenu de l'ordre de 1 à 2 % du calcium contenu dans le carbure mis

en œuvre. Ce métal était presque pur. Pour diverses raisons trop longues à énumérer ici mais qu'on peut trouver dans le Mémoire original de Botolfsen, les résultats obtenus à plus haute température n'ont pas donné ce qu'on en attendait. En particulier le métal obtenu contenait du carbone libre.

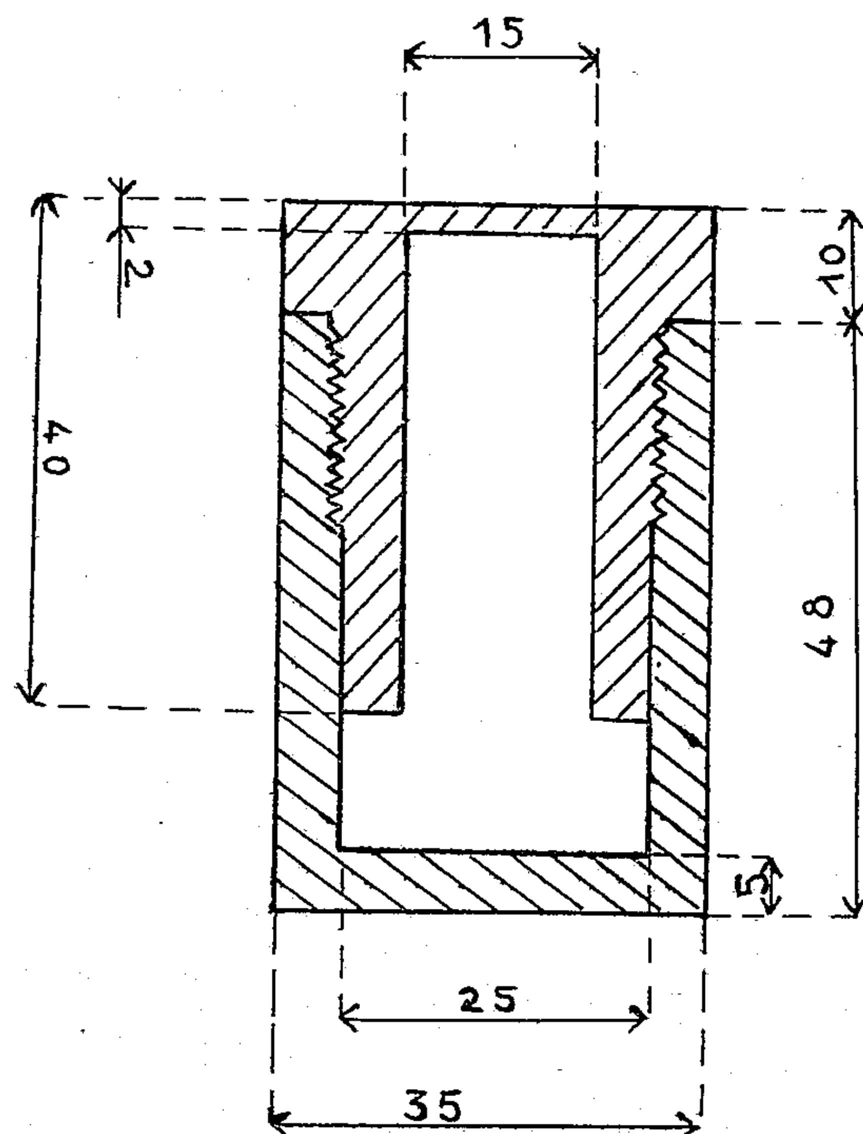
Dans une conférence faite au Congrès de Chimie de Londres en 1947 sur les *Propriétés réductrices du carbure de calcium* la dissociation du carbure de calcium a été rappelée et plusieurs personnalités du monde scientifique et industriel en ont discuté. Dès cette époque nous avons estimé qu'il y avait grand intérêt à poursuivre à des températures aussi élevées que possible les expériences sur la dissociation de C_2Ca. Nous ne possédions pas le matériel indispensable. Les fours Ruhstraat, système Nernst-Tamman nous ont paru remplir en grande partie les conditions que nous désirions. En 1956-1957 un four a été fabriqué avec certaines modifications par rapport à l'appareil de série : la partie supérieure du four comporte un réfrigérant métallique qu'on peut déplacer dans deux directions horizontale et verticale. Le réfrigérant peut ainsi, soit être amené à une faible distance du creuset dans lequel est placé le carbure de calcium, soit être déplacé de côté pour libérer le regard destiné aux mesures pyrométriques.

L'une de nos préoccupations a été de séparer les particules de carbone entraînées mécaniquement par la vapeur de calcium. L'atome Ca passe pour avoir un diamètre voisin de 2 Å, tandis que le noir de carbone est 100 fois ou même 1 000 fois plus gros. Il devait donc être possible de filtrer la vapeur, mais comment constituer un filtre inattaquable ? Après avoir examiné les possibilités nous avons songé au graphite, ce qui peut au premier abord sembler paradoxal. Nous avons utilisé un creuset fabriqué d'après le croquis de la figure 1 par la Société Carbone Lorraine dans un graphite aussi poreux que possible. Le couvercle est vissé au creuset proprement dit et sa partie centrale a une très faible épaisseur, 1 à 2 mm.

Il faut diriger le trajet des vapeurs à la sortie du creuset de graphite vers le réfrigérant. Or la résistance chauffante en graphite n'est pas hermétique et l'aspiration par les pompes se fait à la base du four tandis que le réfrigérant est situé à la partie supérieure. Nous avons placé le creuset en graphite dans un creuset en alumine frittée étanche un peu plus haut que la résistance chauffante. De cette manière le trajet des vapeurs est d'abord dirigé de bas en haut et elles rencontrent très rapidement le tube réfrigérant placé à 2 cm au-dessus du couvercle du creuset de graphite.

L'expérience est réalisée de la manière suivante : le four contient plusieurs pièces en graphite, résistance chauffante, l'écran et le creuset lui-même qui peuvent adsorber des gaz, en particulier de l'oxygène. Pour éviter une oxydation éventuelle du calcium on fait un chauffage préliminaire à 2 100°,

on introduit dans le four de l'argon et on laisse refroidir en présence de ce gaz. L'opération est effectuée une seconde fois. De cette manière si, au cours de l'expérience de dissociation réalisée à plus basse température, un dégazage se produit c'est un gaz inerte qui se trouve en contact avec le calcium.



L'échantillon de carbure de calcium grossièrement concassé est enfermé dans le creuset. On fait un vide poussé puis on chauffe à 1 600° environ pendant 4 h. Le four encore chaud est rempli d'argon et on laisse refroidir. Lorsqu'on ouvre le four on constate sur le réfrigérant le dépôt d'une couche de métal adhérent, brillant. On évite tout contact avec l'air et l'on détache la pellicule de calcium en petits copeaux qui sont conservés sous argon. On observe un noircissement de l'intérieur du tube d'alumine probablement attaqué superficiellement par le calcium. Les dosages effectués sur le métal condensé donnent les résultats suivants : Ca, 320 mg; C libre, 2 mg; la quantité de carbone éventuellement présente sous forme de carbure est inférieure à la limite de sensibilité des dosages (50 μg). Le carbure resté dans le creuset a noirci par formation de carbone libre.

Conclusion. — La vapeur de calcium peut traverser le graphite tandis que celui-ci joue vis-à-vis du carbone le rôle d'un filtre. On peut ainsi

préparer du calcium métallique assez pur par simple décomposition de son carbure. Pour réaliser cette préparation sur une grande échelle il faudrait de grandes surfaces de graphite ou un filtre formé d'une certaine épaisseur de petits grains de graphite Acheson.

(*) Séance du 19 mai 1958.
(1) *Comptes rendus*, 126, 1898, p. 302, et H. Morel-Kahn, *Thèse*, Paris, 1907.
(2) *Z. Elektrochem.*, 13, 1907, p. 605.
(3) *Z. Elektrochem.*, 17, 1911, p. 177.
(4) *J. Chim. Phys.*, 12, 1914, p. 432.
(5) *Ann. Chim.*, 9, 17, 1922, p. 5.
(6) L. Hackspill, *Congrès de Chimie pure et appliquée*, 1947.

(*Laboratoire de Chimie minérale A, Faculté des Sciences, Paris.*)

PÉTROGRAPHIE. — *Le métamorphisme est-il dû à des diffusions d'ions ou de molécules?* Note (*) de M. **René Perrin**.

J'ai été amené à me poser la question : Y a-t-il diffusion d'ions ou de molécules dans le métamorphisme ? à la suite de tentatives d'une explication au moins partielle, dans le cadre de mes théories générales, du magnétisme terrestre, et plus spécialement des anomalies régionales.

L'idée m'est venue que des diffusions à grande échelle de cations chargés électriquement sont susceptibles d'entraîner la création de champs magnétiques au même titre qu'un courant, et d'induire parallèlement au magnétisme thermorémanent dans les roches. Un certain nombre de faits venaient étayer une telle hypothèse.

Mais celle-ci m'a entraîné à réfléchir de façon plus précise aux mouvements de matière dans le métamorphisme et finalement à me poser à leur sujet la question; correspondent-ils à des diffusions d'ions chargés électriquement ou de molécules neutres, car, si ce sont uniquement des molécules qui se déplacent, l'hypothèse que j'avais échaffaudée n'a plus de support.

Lorsque j'ai attribué le métamorphisme (1) aux diffusions dans le solide, j'envisageais le mouvement de molécules, d'autant plus que ce sont elles qui paraissent intervenir au premier aspect, sans que ce soit certain, dans de nombreux cas expérimentaux.

Prenons l'exemple de la synthèse de la forstérite SiO_2-$2MgO$ ou $(SiO_4)^{4-}2(Mg)^{2+}$ effectuée en des temps très courts à partir de poudres fines sèches de SiO_2 et MgO par Sabatier. Deux mécanismes seuls paraissent pouvoir être envisagés : 1° diffusion de l'une des molécules SiO_2-MgO ou des deux en sens inverse; 2° diffusion d'anions $(SiO_4)^{4-}$ vers les grains de MgO et diffusion en sens inverse d'O^{2-} venant reconstituer, côté quartz,

des tétraèdres $(SiO_4)^{4-}$ qui diffusent à nouveau jusqu'à achèvement de la réaction.

Plus tard, la constatation des diffusions à double sens : remplacement de certains corps par d'autres, puis l'influence des conceptions de D. L. Reynolds, T. W. Barth, H. Ramberg, etc., nous ont orientés, M. Roubault et moi, vers les échanges de cations, valence pour valence, l'oxygène restant statistiquement stationnaire.

Les deux conceptions : diffusions d'ions ou de molécules, sont théoriquement admissibles; une fois de plus, je dirai : c'est à l'observation géologique de parler.

Il est des cas où l'échange moléculaire me paraît très vraisemblable. Un exemple est celui du métamorphisme d'un calcaire, transformé en cornéenne au contact d'un granite ou dans une série métamorphique. La formation de wollastonite, diopside, forstérite, serpentine, suppose le remplacement de CO_2 par SiO_2. L'échange de cations voudrait une migration de Si^{4+} et le dépôt ou une migration de carbone C^{4+}, non conforme à l'observation.

Mais, on peut aussi concevoir des échanges d'anions : $(SiO^4)^{4-}$ ou $(SiO_3)^{2-}$ venant remplacer $(CO_3)^{2-}$ et sans doute la décomposition de ce dernier en CO_2 et O^{2-}; ce dernier s'échangerait avec les anions complexes silicatés, selon un processus analogue à celui que je viens de décrire pour la forstérite.

Le remplacement des minéraux hydroxylés du groupe des micas ou des amphiboles qui accompagne — l'observation le montre — la migmatisation et la granitisation, peut être interprété à l'aide d'un nombre de mécanismes plus grand encore; de toutes façons, il y a, dans le remplacement par exemple de la biotite par l'orthose, départ de Fe, Mg, H, apport de Si, Al, K, ceci sous des formes qui peuvent être variables.

Devant la complexité du problème, il m'a paru intéressant de réfléchir à des cas d'observation de détail indubitables. Un premier cas intéressant est celui des pseudomorphoses où un ou plusieurs minéraux remplacent un minéral antérieur sans que la forme cristalline extérieure soit modifiée; un simple échange de cations, l'oxygène restant en place, ne peut s'effectuer sans qu'il y ait variation de volume, car l'on sait que les concentrations en oxygène des minéraux sont différentes. La forme extérieure étant restée inchangée, il est nécessaire si, par exemple, la concentration en oxygène a diminué (ce qui entraînerait une augmentation de volume si l'oxygène était resté en place), que de l'oxygène ait diffusé hors du cristal. Le seul échange de cations est donc exclu; il y a eu obligatoirement ou diffusion de molécules oxygénées, comme SiO_2, K_2O, Al_2O_3, etc., ou un échange valence pour valence de certains anions du cristal contre

des anions moins riches en oxygène, par exemple départ de $(O)^{2-}$ remplacé par des $(SiO_3)^{2-}$ ou $(Si_4O_{10})^{4-}$, etc.

Mais, dans cette dernière hypothèse, il faut envisager en outre des échanges de cations, car les divers cations Fe, Mg, Ca, K, etc., ne sont point en même proportion avant et après pseudomorphose.

Cette constatation amène à scruter de plus près ce qui se passe dans le métamorphisme profond, la migmatisation, la granitisation. Nous avons mis en évidence, Roubault et moi, ce que nous avons appelé la « corrosion entre cristaux », un cristal ayant ses formes propres se substitue, au moins partiellement, à un ou plusieurs cristaux antérieurs d'une roche, semble les corroder, les digérer, sans qu'il y ait aucun changement de volume apparent, ni déformation des cristaux voisins. Nous avons donné (1939) des microphotos caractéristiques de ce phénomène observé dans des cas de granitisation. Les faits sont très visibles lorsque la digestion est restée inachevée et qu'il subsiste des résidus ou des enclaves des cristaux antérieurs. Exemple : substitution d'orthose à quartz, amphibole ou biotite, substitution partielle de quartz à plagioclases, les macles des enclaves de celui-ci restant dans le prolongement exact des macles du cristal corrodé, etc. Depuis, de telles observations ont été publiées en nombre important. Le fait est très répandu, mais avait échappé aux anciens auteurs. Quelles sont, dans ce nouveau cas où il n'y a pas de changement de volume apparent, les interprétations possibles ? Prenons le cas de la substitution d'orthose à quartz.

Quartz et orthose ont des concentrations en oxygène nettement différentes. Si je me refère aux chiffres de Barth 11,3 cm^3 de quartz contiennent autant d'atomes d'oxygène que 13,6 cm^3 d'orthose. La substitution d'ions K et Al à des ions Si, valence pour valence, correspondrait à une augmentation de volume de 13,6/11,3. Comme il n'y a aucune déformation apparente l'orthose n'a pu se substituer qu'à 11,3/13,6 de quartz, c'est-à-dire environ 83 % : le seul mécanisme échange de cations est exclu. Il est obligatoire que 17 % de la silice initiale aient migré ailleurs sous forme de molécules ou d'anions. Nous retrouvons là encore la possibilité des échanges d'anions, des anions $(SiO_4)^{4-}$ étant remplacés par des anions moins riches en Si et O : $(AlSi_3O_8)^-$.

Mais, si l'on envisage l'échange d'anions, il faut lui superposer un échange de cations, puisqu'il y a eu apport de K^+, qui n'a pu remplacer que du Si^{4+}. *A priori*, l'échange de molécule peut paraître plus vraisemblable que cette superposition d'échanges d'anions et de cations. Mais, même dans cette hypothèse, il importe de dégager le fait important que, localement, l'échange n'a pas pu s'effectuer molécule par molécule, remplacement de $2SiO_2$ par Al_2O_3 et K_2O, puisqu'il y a eu, au total, départ d'oxygène, et donc aussi de Si. Remarquons que, parallèlement, on observe souvent dans la

granitisation la substitution de cristaux de quartz à des plagioclases, toujours sans changement de volume apparent, et que celle-ci implique au contraire un enrichissement local en Si et O; enfin la granitisation comporte généralement une augmentation de la proportion de cristaux de quartz dans la roche : il se peut que ceci compense cela.

Je suis ainsi amené, par l'observation, à la conclusion que les diffusions à longue distance que suppose obligatoirement, quelle que soit la forme qu'on leur attribue, le métamorphisme au sens général du terme, s'accompagnent parallèlement de diffusion à courte distance dans les roches intéressées. L'histoire du métamorphisme ne peut pas se résoudre, en particulier, à un simple échange de cations, valence pour valence.

Seule une multiplication d'observations précises de détail peut permettre de voir plus clair dans le ou les mécanismes. A titre d'exemple, les bourgeons de myrmékite que M. Roques [2], à la suite d'une très intéressante étude, attribue à une silicification d'ensemble de la roche, peuvent provenir simplement de l'expulsion locale de la silice, à la suite du remplacement de quartz par du feldspath potassique en des points voisins.

Je viens de dire le ou les mécanismes : prenons un exemple.

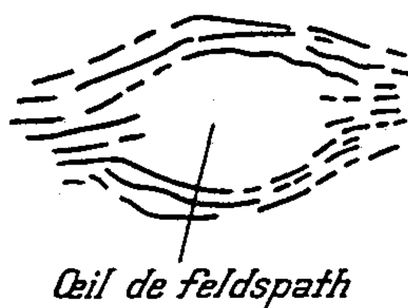
Une observation fréquente est celle des porphyroblastes d'orthose dans les séries cristallophylliennes; ils se développent parfois en forme d'amibes souvent sans déranger en quoi que ce soit les lits des minéraux orientés antérieurs et en gardent souvent des enclaves restées alignées. Là encore la concentration en oxygène des feldspaths est plus faible que celle des minéraux tels que quartz ou biotite auxquels ils se substituent, ce qui oblige à concevoir des expulsions d'oxygène et autres corps.

Mais il est aussi des cas inverses : le plus typique est celui des gneiss œillés où les orthoses semblent repousser les lits de micas. Jadis ces apparences étaient considérées comme résultant de déformations mécaniques; mais j'ai constaté à diverses reprises, soit sur des échantillons, soit sur des photographies d'auteurs que, si certains lits de micas s'infléchissent autour des feldspaths, des lits intermédiaires viennent mourir dans ces cristaux, en se prolongeant parfois de quelques millimètres (*fig.* 1), ce qui oblige à concevoir le remplacement et non une déformation ultérieure. Il est net que, dans ce cas, la feldspathisation a correspondu à une augmentation de volume locale, sans qu'il y ait besoin de concevoir des expulsions d'oxygène hors du volume intéressé; de tels cas paraissent nettement en faveur des échanges de cations, l'oxygène restant stationnaire. Ils ne se limitent pas aux gneiss œillés; P. Termier a observé des faits semblables dans des séries épimétamorphiques, en Vanoise en particulier.

La mystérieuse différence de comportement des porphyroblastes de feldspaths par rapport aux minéraux antérieurs ainsi observée (il en est encore d'autres accompagnées de réorientation de minéraux enclavés)

pourrait ainsi être la conséquence de la diversité de nature des diffusions à longue et courte distance. Peut-être les différences de comportement sont-elles dues, comme j'en ai fait l'hypothèse, en vertu du principe de Le Châtelier, à la plus ou moins grande résistance aux changements de volume offerte par les roches.

Peut-être aussi y a-t-il superposition de diffusions de cations à longue distance et de molécules à courte distance, par exemple.



Que conclure ? rien, à mon sens, sinon que l'étude à laquelle j'ai essayé de procéder aussi logiquement que possible, met en évidence la complexité des diffusions dans le métamorphisme. Mais l'observation montre aussi qu'en réalité il est des phénomènes qui se répètent dans le monde entier, exemple : substitution d'orthose à quartz, à biotite ou amphibole, de quartz à plagioclase, bourgeons de myrmékite, etc. Il me semble que leur étude, ainsi que celle des relations des cristaux dans l'ensemble d'une roche, seraient susceptibles d'apporter quelque lumière.

Quant à ma source première de réflexions, à savoir l'hypothèse d'une certaine influence de la circulation d'ions chargés électriquement sur le magnétisme, elle ne me paraît pas infirmée, mais peut-être encore moins confirmée, en présence de l'incertitude sur le mécanisme des diffusions, dont seule l'existence est certaine.

(*) Séance du 19 mai 1958.

(1) R. Perrin, *Extrapolation à la géologie des données métallurgiques* (*Annales des Mines*, 1934).

(2) M. Roques, *Colloque international de Pétrographie. Sciences de la Terre*, Nancy, 1955.

ENDOCRINOLOGIE. — *Nouvelle contribution à l'étude du fonctionnement de la thyroïde fœtale.* Note de MM. **Robert Courrier** et **Louis Zizine**.

Chez le fœtus de Lapin, le rapport H/P demeure à un taux élevé au cours des 24 h qui suivent l'administration d'iode radioactif à la mère. Ce taux peut diminuer de façon significative après administration directe de thyréostimuline aux fœtus. En outre, la cholestérolémie du fœtus est franchement supérieure à celle de la mère.

Dans une Note antérieure [1], nous avons exposé les premiers résultats que nous avions obtenus en étudiant la thyroïde fœtale du Lapin. Nous avons montré qu'après injection d'iodure marqué à la mère, le rapport des radioactivités globulaire et plasmatique, ou rapport H/P — reflétant, comme on le sait, le taux de l'iode hormonal circulant — est beaucoup plus élevé chez le fœtus que chez la mère. Nous avons noté de plus que la thyroïdectomie, pratiquée chez la mère quelques jours avant l'injection de ^{131}I, n'entraîne pas de modification du rapport H/P chez le fœtus, mais détermine par contre une élévation très sensible du rapport H/P maternel, qui rejoint alors les valeurs enregistrées chez le fœtus. Dans toutes ces expériences, un parallélisme étroit entre le taux de l'iode radioactif lié aux protéines du plasma (P. B. ^{131}I) et les valeurs de H/P a été constaté.

Nous nous proposons d'indiquer dans la présente Note les derniers résultats que nous avons obtenus dans le domaine de la physiologie thyroïdienne fœtale du Lapin.

Les mécanismes de l'hormonogénèse thyroïdienne pouvant être beaucoup plus rapides chez le fœtus que chez la mère, nous avons effectué, dans une première série de recherches, des mesures du rapport H/P à des intervalles de temps différents au cours des 24 h qui suivent l'injection de ^{131}I. De l'iodure de sodium marqué a été administré par voie intraveineuse à plusieurs lots de lapines le 28ᵉ jour de la gestation. Un premier lot d'animaux a été sacrifié 3 h après l'injection d'iode; un deuxième lot, 6 h après l'injection; un troisième lot, 12 h après l'injection; un quatrième lot, 16 h après l'injection; un cinquième lot, 20 h après l'injection. Le sang de chaque fœtus, recueilli sur héparine, a été centrifugé, et le rapport H/P a été déterminé. Sur le tableau suivant figure la moyenne des rapports H/P des fœtus de chacun des groupes.

Intervalle de temps entre l'injection de ^{131}I et l'autopsie (h).	Rapport H/P des fœtus.	Intervalle de temps entre l'injection de ^{131}I et l'autopsie (h).	Rapport H/P des fœtus.
3	0,79 ± 0,04	16	0,78 ± 0,04
6	0,74 ± 0,03	20	0,77 ± 0,03
12	0,76 ± 0,05		

Les résultats démontrent que le rapport H/P ne subit pas de fluctuation significative aux intervalles de temps respectivement choisis, et demeure à un taux élevé.

Dans une deuxième série d'expériences, nous avons mesuré le rapport H/P après l'administration d'hormone thyréotrope au fœtus. A cet effet, une laparotomie a été pratiquée chez des lapines gestantes, le 26ᵉ jour de la

gestation. Une solution d'hormone thyréotrope (U. S. P.) a été injectée aux fœtus d'une même corne utérine, à la dose de 0,15 unité par animal. Les fœtus de l'autre corne n'ont reçu aucune injection. Douze heures plus tard furent administrées 250 μC de ^{131}I à la mère par voie endoveineuse. Vingt-quatre heures après l'injection de ^{131}I, l'autopsie a été pratiquée. Le sang, recueilli sur héparine, a été centrifugé; le rapport H/P a été déterminé. Sur les tableaux suivants figurent les résultats obtenus :

Date.	Animaux.	H/P.
3 février 1958	Mère	0,55
	Fœtus + TSH	0,38
	»	0,45
	»	0,36
	»	0,39
	»	0,27
	Fœtus non injecté	0,62
24 mars 1958	Mère	0,45
	Fœtus + TSH	0,55
	»	0,53
	Fœtus non injecté	0,76
	»	0,83
24 mars 1958	Mère	0,51
	Fœtus + TSH	0,49
	»	0,54
	Fœtus non injecté	0,78
	»	0,73
	»	0,83
28 avril 1958	Mère	0,51
	Fœtus + TSH	0,50
	»	0,58
	»	0,51
	Fœtus non injecté	0,72
	»	0,76
	»	0,66
28 avril 1958	Mère	0,54
	Fœtus + TSH	0,48
	»	0,60
	»	0,55
	Fœtus non injecté	0,78
	»	0,74

L'examen des résultats permet de constater que les valeurs du rapport H/P sont plus basses chez les fœtus soumis à l'hormone thyréotrope que chez les fœtus n'ayant reçu aucune injection. On remarquera, d'autre part, que les rapports H/P mesurés au mois de février, sont inférieurs à ceux mesurés en mars ou en avril. Enfin, on notera que le

rapport H/P des mères est beaucoup plus élevé que dans nos expériences antérieures au cours desquelles les lapines gestantes n'avaient subi aucune intervention.

Il apparaît ainsi que l'hormone thyréotrope a déterminé une diminution du rapport H/P chez le fœtus de lapin. Cette expérience met en évidence la capacité réactionnelle de la thyroïde fœtale à une stimuline exogène. De plus, on peut supposer que les valeurs élevées du rapport H/P, chez le fœtus de lapin qui n'a reçu aucune injection, correspondent à un taux assez minime de l'iode hormonal circulant.

Afin de vérifier l'existence d'une certaine torpeur thyroïdienne chez le fœtus de lapin, au niveau du sang tout au moins, l'étude d'un autre critère d'activité peut apporter d'utiles enseignements. On connaît les rapports étroits qui unissent le taux de la cholestérolémie et le fonctionnement de la thyroïde : hypercholestérolémie en cas d'insuffisance thyroïdienne, hypocholestérolémie en cas d'hyperthyroïdie. Nous avons alors pratiqué chez des lapines gestantes en fin de gestation (28e jour) la mesure du cholestérol sanguin chez la mère et chez le fœtus. Sur le tableau suivant sont représentés les résultats obtenus.

Animaux.	Cholestérolémie (mg %).	Animaux.	Cholestérolémie (mg %).	Animaux.	Cholestérolémie (mg %).
Mère.........	35	Mère.........	24	Mère........	53
Fœtus (5) (*).	145	Fœtus (5).....	121	Fœtus (7)....	134

(*) Nombre de fœtus.

L'examen du tableau permet de constater que les valeurs de la cholestérolémie se sont montrées toujours plus élevées chez le fœtus que chez la mère.

Les résultats obtenus dans l'ensemble de nos recherches semblent s'écarter des résultats publiés par d'autres auteurs. C'est ainsi que, dans une Note récente, J. Geloso [2] a nettement démontré la présence, dans le plasma du fœtus de rat, de thyroxine; il a observé que le taux de cette hormone s'abaisse de façon notable après l'hypophysectomie du fœtus.

Au cours de recherches récentes, nous avons eu l'occasion de mesurer le rapport H/P chez le fœtus de rat. Des rattes gestantes ont reçu, le 19e jour de la gestation, une injection intrapéritonéale de ^{131}I (10 μC par 100 g de poids). Les animaux ont été sacrifiés 20 h plus tard, et le rapport H/P a été déterminé chez la mère et chez les fœtus. Les résultats ont été consignés sur le tableau ci-après.

Il est aisé de constater que les valeurs des rapports H/P des fœtus de rat n'indiquent nullement un repos de la thyroïde, mais démontrent, au contraire, la présence dans le plasma de quantités non négligeables d'iode

hormonal. Le taux des P. B. ^{131}I s'est avéré strictement parallèle aux valeurs des rapports H/P.

Animaux.	H/P.	Animaux.	H/P.
Mère	0,38	Mère	0,34
Fœtus	0,40	Fœtus	0,48
»	0,45	»	0,52
»	0,37	Mère	0,21
Mère	0,25	Fœtus	0,42
Fœtus	0,35	»	0,47
»	0,40		
»	0,36		

Ainsi, il semble exister, quant aux hormones thyroïdiennes circulantes, une différence sensible entre le fœtus de lapin et le fœtus de rat. Il ne faudrait pas, cependant, conclure à une inertie totale de l'activité thyroïdienne chez le fœtus de lapin. A. Jost et L. Picon ([3]) ont montré, en effet, que les proportions relatives des lipides et des protides de l'organisme fœtal du lapin sont modifiées après l'ablation de la thyroïde du fœtus. Nous-mêmes, après d'autres, avons mis en évidence par chromatographie, au niveau du corps thyroïde du fœtus de lapin, les mêmes processus de synthèse hormonale que chez la mère. Il semble que chez cette espèce animale, le fonctionnement thyroïdien du fœtus demeure à un stade mineur, inférieur en tous cas à celui du rat.

(1) R. Courrier et L. Zizine, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 258.
(2) J. Geloso, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 168.
(3) A. Jost et L. Picon, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1281.

(Laboratoire de Morphologie expérimentale et Endocrinologie du Collège de France.)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Observations sur un élément de la structure plastidaire : le centroplaste*. Note de M. Pierre Dangeard.

Un élément précurseur de la structure granaire des chloroplastes a été décrit à plusieurs reprises sous le nom de *granum* primaire ou encore de *progranum*. Mais, comme l'ont montré les travaux ultérieurs, cet élément diffère par sa constitution inframicroscopique des *grana* proprement dits (*grana* qualifiés parfois de secondaires) des chloroplastes adultes. D'autre part, ce *granum* à caractère précurseur, ne se présente pas comme un élément permanent ni constant des leucoplastes ([1]). En raison de son individualité particulière, nous proposons de le désigner par un nom nouveau, celui de *centroplaste*.

Cette Note a pour but d'augmenter notre connaissance du centroplaste qui n'a, jusqu'à présent, été signalé que dans un petit nombre d'exemples empruntés surtout aux Monocotylédones.

La présence d'un centroplaste peut être recherchée dans les éléments précurseurs des chloroplastes, c'est-à-dire dans les proplastides ou leucoplastes destinés à se transformer en plastes chlorophylliens. L'expérience a montré, au moins dans certains cas, qu'une structure avec centroplaste pouvait précéder la formation de la chlorophylle et la transformation en chloroplaste [1].

On peut aussi, comme nous l'avons fait dernièrement, s'adresser à des plantes ou à des pousses étiolées, car, dans ce cas, les plastes, dépourvus de chlorophylle, qui sont colorés en jaune par les pigments caroténoïdes, n'ont pas la structure polygranaire des chloroplastes, mais présentent par contre, dans un certain nombre de plantes que nous avons eu l'occasion d'étudier, un centroplaste fort net coloré en jaune et rendu ainsi très visible.

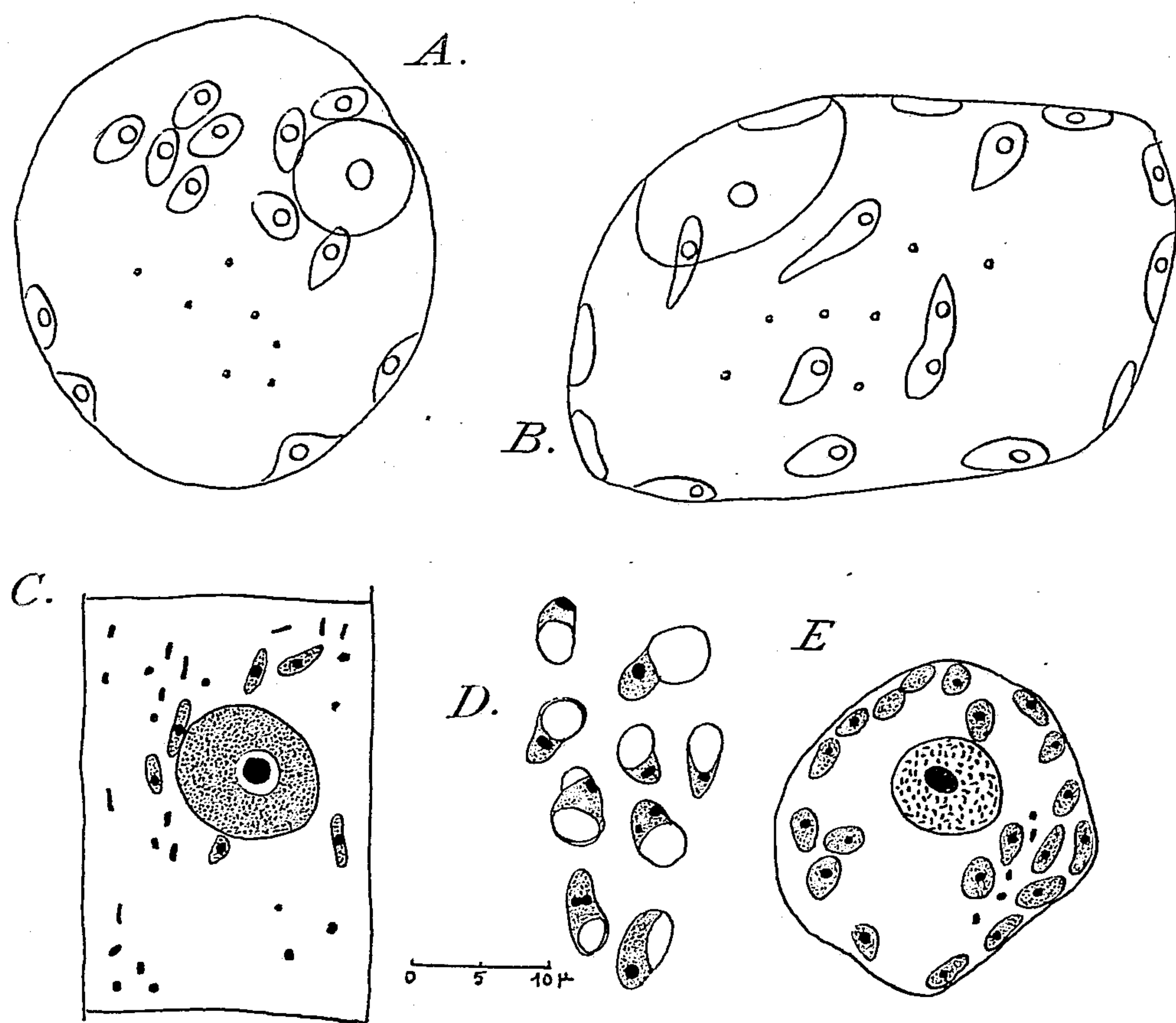
C'est ainsi qu'un exemple favorable nous est offert par l'Endive (*Cichorium Intybus* L.). Si l'on pratique une coupe tangentielle du limbe coloré en jaune sur une feuille âgée et qu'on examine les cellules vivantes des assises sous-épidermiques ou du mésophylle, on reconnaît l'existence, à l'intérieur du cytoplasme, de plastes relativement gros et d'une taille comparable à celle des chloroplastes différenciés (*fig.* A). Cependant ces plastes, au lieu de chlorophylle, renferment des pigments jaunes de nature caroténoïde qui imprègnent un corpuscule bien délimité, à contour circulaire très net, au sein d'un stroma incolore. Le centroplaste, ainsi rendu bien apparent par sa coloration jaune d'or, possède un diamètre variable mais qui peut être évalué en moyenne à 0,7 μ. Avec cette dimension il dépasse largement la taille des *grana* habituels des chloroplastes.

Les plastes jaunes d'Endive possèdent en outre, assez souvent, sur le côté, une vésicule claire qui ne correspond pas à de l'amidon et dont la nature est inconnue. Ils se montrent un peu déformables par pression mutuelle lorsqu'ils sont entraînés par les courants de cyclose, mais on ne peut pas dire qu'ils sont doués de propriétés amiboïdes.

Le centroplaste, dans l'Endive, peut être reconnu sur préparations fixées du limbe étiolé, soit par la méthode de Nawaschine, soit par la méthode de Champy. Il constitue un corpuscule généralement unique et fortement sidérophile. Par contre, il manque dans les leucoplastes de la région blanche, à la base des feuilles, là où l'observation vitale confirme également son absence.

A la suite de l'observation d'un centroplaste bien caractérisé dans les plastes étiolés des feuilles d'Endive, nous avons recherché la présence de cette structure dans diverses autres plantes développées à l'obscurité, en

particulier dans les plantules d'Orge, de Blé, de Pois et dans l'*Elodea canadensis*. Or, dans tous ces exemples, nous avons observé *in vivo* la présence, dans les plastes de feuilles étiolées, d'un corpuscule coloré en jaune par les pigments caroténoïdes et qui fixe l'hématoxyline dans les préparations fixées : il répond à la définition du centroplaste tel que nous l'avons décrit plus haut dans le limbe de la feuille d'Endive (*fig.* B-E).



A. Cellule du mésophylle de la feuille d'Endive, *in vivo*. B. Cellule du mésophylle d'une feuille étiolée de la plantule d'Orge, *in vivo*. C. Cellule d'une feuille de moyenne taille d'un bourgeon étiolé d'*Elodea canadensis*, Champy-hématoxyline. D. Divers amyloplastes dans une feuille âgée d'un bourgeon étiolé d'*Elodea*, même méthode. E. Cellule du mésophylle d'une feuille étiolée de la gemmule de Pois, même méthode.

Que représente le centroplaste ? Nous avons cherché à répondre à cette question en étudiant l'évolution de cette structure dans les pousses étiolées d'*Elodea*. Or, dans les plus jeunes feuilles des bourgeons, nous n'avons pas réussi à mettre en évidence un centroplaste : c'est seulement dans les feuilles d'une certaine taille (1 mm environ) et à leur sommet, qu'une telle structure apparaît. Comme, d'autre part, des plastes étiolés à centroplaste s'observent sur des feuilles de grande taille appartenant à des bour-

geons étiolés développés en l'espace de quelques jours à l'obscurité, on est conduit à penser qu'ils peuvent dériver de plastes chlorophylliens. En fait il existe des termes de passage entre de tels plastes et des plastes étiolés : c'est ainsi que les plastes des feuilles étiolées ne présentent pas toujours un centroplaste unique et bien caractérisé et il existe aussi des plastes qui possèdent une ou un petit nombre de granulations jaunes, dans un stroma incolore ou presque incolore, homogène ou à structure granaire très atténuée.

Il semble que l'évolution puisse se faire de la façon suivante : les plastes chlorophylliens se décoloreraient peu à peu en même temps que des granulations rassemblant sur eux les pigments caroténoïdes feraient leur apparition. Ces granules fusionneraient ensuite en un corpuscule plus important, le *centroplaste*, coloré en jaune dans un stroma sensiblement incolore. La preuve formelle de cette évolution est actuellement difficile à donner. Nous la jugeons cependant très vraisemblable.

Inversement, dans l'*Elodea*, lorsqu'une pousse étiolée est replacée à la lumière, les feuilles verdissent peu à peu et la chlorophylle fait son apparition dans le stroma, tandis que le centroplaste s'estompe et que la structure polygranaire se différencie.

Le centroplaste apparaît donc, dans les plastes étiolés, comme un élément de la structure plastidaire en relation avec l'absence de chlorophylle et avec la formation des pigments caroténoïdes. Il n'est pas, d'autre part, une structure permanente du plastidome. Deux modes de formation peuvent être envisagés pour cette structure : dans le cas de pousses étiolées dérivant d'ébauches incolores, le centroplaste se différencierait à partir de proplastides et à leur intérieur; dans le cas de pousses étiolées nées de bourgeons chlorophylliens, la structure avec centroplaste s'établirait par dédifférenciation des chloroplastes.

(1) P. Dangeard et J. Eymé, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 2428.

PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Chlorhydrate de pyridoxine* (B_6) *cyanocobalamine* (B_{12}) *et imprégnation éthylique du cyprin*. Note (*) de M. **Georges Mouriquand**, Mme **Violette Edel** et Mlle **Renée Chighizola**.

Les recherches poursuivies sur les encéphalopathies chez les alcooliques chroniques et en particulier sur le syndrome de Gayet-Wernicke ont montré que ce dernier semblait pouvoir être rattaché à une avitaminose thiaminique (Alexander, P. F. Girard et coll., Philipps, etc.).

En effet ce syndrome, qui avait jusqu'ici généralement échappé à toute thérapeutique efficace, guérit fréquemment par l'injection de chlorhy-

drate de thiamine [comme la maladie de Chastek (Green) observée chez les renards argentés et les visons consommant du poisson cru riche en thiaminase facteur de destruction de la vitamine B reproduisant de près ses troubles et lésions].

D'autres manifestations de l'alcoolisme chronique, le redoutable *delirium tremens*, le syndrome de Korsakoff et autres se montrent souvent eux aussi sensibles à l'action de la vitaminothérapie notamment par les vitamines du groupe (B_1, B_6, B_{12}).

Ces faits cliniques ramènent l'attention sur de précédentes études relatives à l'imprégnation alcoolique et appellent celles du terrain vitaminisé.

L'imprégnation nutritionnelle éthylique, en dehors des recherches biochimiques, a été recherchée en particulier par L. Lapicque, B. Chauchard et coll., Lecoq et coll., etc., par l'étude de la chronaxie neuromusculaire, et par G. Bourguignon par celle de la « chronaxie vestibulaire (C. V.).

C'est la technique de ce dernier (C. V.) que nous avons étudiée depuis 1934 successivement chez l'homme, le pigeon et le rat [avec G. Morin, H. Edel et V. Edel, J. Coisnard, R. Chighizola ([1])].

Nous renvoyons à nos études antérieures sur l'homme et le pigeon. Rappelons seulement que ce dernier, en ce qui concerne la C. V. reproduit le fait humain, et montre par ailleurs l'abaissement de la C. V. qu'entraîne son alcoolisation, avec lent retour à la C. V. de départ en cas d'imprégnations éthyliques répétées.

Divers poissons ont servi, surtout du point de vue biochimique, à l'étude de cette imprégnation éthylique (Nicloux et Gosselin, D. Cordier et J. Worbe, etc.).

Nos propres recherches ont porté sur le cyprin (*cyprinus carassius auratus*) d'abord avec R. Charonnat, P. Lechat et J. Chareton ([2]) pour apprécier l'action de méthyl-4 B-chloréthyl-5 thiazole, puis plus récemment sur son imprégnation éthylique.

Nous avons d'abord établi que ce poisson présente comme l'homme, le pigeon, le rat une C. V. facilement mesurable (grâce à une adaptation technique) proche de leur C. V. bien qu'un peu inférieure (6 à 10σ) au lieu de 10-12 σ ([3]).

En ce qui concerne l'imprégnation éthylique et thiaminique, nos recherches ont été précédemment relatées ([4]).

Rappelons qu'elles ont montré que chez le cyprin comme chez l'humain, le pigeon, l'alcool (éthanol 20 $^0/_{00}$) abaisse rapidement la C. V. (chute de 8 ou 7 ou 6 σ à 1 ou 0,25 σ) alors que le chlorhydrate de thiamine maintient sa stabilité C. V. ou tend à l'élever.

Le bain alcoolisé (20 $^0/_{00}$) détermine après un séjour de 45 à 50 mn des accidents spasmodiques et convulsifs avec une extrême sensibilité au choc chronaximétrique traduite au bout de 1 mn environ par une position

couchée sur le flanc, d'une durée de 10 à 20 mn, avec arrêt de la nage (chute de la C. V. à 1 σ environ) et au bout de ce temps sa reprise d'abord ébrieuse puis correcte.

Ce cyprin, en grande agitation, transporté dans un bain thiaminique seul (200 mg $^0/_{00}$ de B_1) retrouve progressivement en 40 à 50 mn environ son comportement normal, en même temps que s'amorce une montée de la C. V. et disparaît la sensibilité au choc.

Mais, fait inattendu, l'adjonction extemporanée de B_1 (200 mg dans ce bain éthylisé à 20 $^0/_{00}$) augmente, dans la plupart des cas, les mouvements spasmoconvulsifs (au lieu de les atténuer), abaisse la C. V., sensibilise au choc, comme si le contact de B_1, potentialisait alors l'action excitatrice de l'alcool, qui disparaît après la remise au seul bain thiaminique ou à l'eau.

En raison de l'action bénéfique de B_6, B_{12}, sur les mêmes accidents alcooliques humains, il nous a paru indiqué de comparer chez le cyprin alcoolisé leur action avec celle du chlorhydrate de thiamine.

En ce qui concerne le chlorhydrate de pyridoxine (B_6) nous avons constaté que, comme les autres vitamines du groupe B (sauf nicotamide, abaisseur), il était élévateur ou stabilisateur de la C. V.

Chez le cyprin un bain contenant B_6 (250 mg $^0/_{00}$) stabilise ou tend à légèrement élever la C. V. et écarte (même très prolongé) toute sensibilité au choc C. V. sans troubler son comportement normal.

Le contact avec bain B_6, de 1 h environ du cyprin, préalable à la mise au bain alcoolisé, retarde en général de 15 à 20 mn environ l'installation des accidents spasmodiques, sans les écarter, non plus que l'abaissement de la C. V. et l'installation de la sensibilité au choc.

Toutes manifestations qui, comme dans le cas du chlorhydrate de thiamine, cessent au bout de 45 à 50 mn dans un bain de B_6 simple (250 mg $^0/_{00}$).

Par contre, comme dans le cas de B_1 l'adjonction extemporanée de B_6 au bain alcoolisé (20 $^0/_{00}$), non seulement n'écarte pas l'action spasmoconvulsive de l'alcool, mais tend le plus souvent à la potentialiser (chute de la C. V., installation de sensibilité au choc), accidents sévères disparaissant par la remise au bain B_6 simple.

En ce qui concerne l'opposition de l'action de B_{12} (cyanocobalamine) élévatrice de la C. V. ([5]) à l'action de l'éthanol, des phénomènes de même ordre que ceux signalés pour B_1, B_6 sont observés, à savoir stabilisation ou élévation de la C. V. du cyprin par bain B_{12} (2 000 γ $^0/_{00}$) résistance au choc.

Un léger retard (20 mn environ de l'action spasmodique de l'alcool par bain préalable à B_{12} avec reprise ultérieure des manifestations du choc éthylique est observé.

Le mélange extemporané alcool 20 $^0/_{00}$ plus B_{12} (2 000 γ dans un même bain comme dans le cas de B_1 et B_6), non seulement n'empêche pas les

manifestations spasmodiques dues à l'alcool, mais souvent les potentialise (convulsivantes) en même temps que s'installe la chute C. V. et la sensibilité au choc.

Tous ces phénomènes disparaissent par remise au seul bain B_{12} ($2\,000\,\gamma\,{}^0/_{00}$) comme dans le cas de B_1 et B_6 (au bout de 45 à 50 mn environ).

En résumé, trois vitamines du groupe B (B_1, B_6, B_{12}) entre autres, ont une action favorable sur les accidents graves de l'alcoolisme chronique (*delirium tremens*, syndrôme de Gayet-Wernicke, de Korsakoff).

Elles sont élévatrices de l'indice chronologique vestibulaire ou chronaxie vestibulaire (C. V.).

Chez le cyprin elles stabilisent cette chronaxie vestibulaire et se montrent protectrices contre le choc chronaximétrique.

Opposés aux accidents spasmoconvulsifs (avec chute C. V. et sensibilité au choc) provoqué par le bain alcoolisé, elles retardent seulement dans une certaine mesure l'apparition de ces accidents et les font disparaître, employées seules après ce bain.

Par contre, le mélange extemporané de l'une ou l'autre de ces vitamines au bain alcoolisé, n'atténue pas mais le plus souvent potentialise l'action excitoconvulsive de l'alcool (avec chute C. V. et sensibilisation au choc), phénomènes disparaissant par la mise aux simples bains vitaminés.

Nouvel exemple de potentialisation de toxicité, par union de substances, qui prises à part, opposent leur action, l'une d'elles étant ici antitoxique.

(*) Séance du 19 mai 1958.

(1) G. Mouriquand, *Vitamines et carences alimentaires*, Albin Michel, Paris, 1942.

(2) G. Mouriquand, P. Lechat, J. Chareton, V. Edel et R. Chighizola, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 668.

(3) G. Mouriquand, P. Lechat, J. Chareton, V. Edel et R. Chighizola, *Société de Biologie de Lyon*, 18 novembre 1957 (sous presse).

(4) G. Mouriquand, V. Edel et R. Chighizola, *Bull. Acad. Nat. Méd.*, 142, nos 11 et 12, 1958, p. 345-348.

(5) G. Mouriquand, V. Edel et R. Chighizola, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 735.

M. **Roger Heim** adresse à l'Académie un Ouvrage de M. André Collette, intitulé : *Humus Agricole,* dont il a écrit la *Préface*. Cet Ouvrage est dédié à **Albert Demolon** (1881-1954).

M. **Solomon Lefschetz** adresse en hommage à l'Académie un fascicule intitulé : *The ambiguous case in planar differential systems*.

CORRESPONDANCE.

M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL, signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *La recherche scientifique,* par VLADIMIR KOURGANOFF avec la collaboration de JEAN-CLAUDE KOURGANOFF ;

2° *La structure atomique et la résistance des métaux,* par N. F. MOTT, traduit par GENEVIÈVE GUÉRON ;

3° Ciba Foundation Colloquia on Endocrinology. Volume XII, *Hormone Production in Endocrine Tumours* ;

4° Académie des sciences de Géorgie. *Vrednaia entomofauna sel'skokhoziaïstvennyk koul'tour grouzinskoi SSR (La faune des insectes nuisibles aux cultures agricoles de Géorgie),* par D. N. KOBAKHIDZE ;

5° United States Atomic Energy Commission. *A directory to nuclear data tabulations,* par R. C. GIBBS et KATHARINE WAY ;

6° Id. *Annual technical report AEC unclassified programs January-December* 1957, Part I of II et Part II of II.

ARITHMÉTIQUE. — *Sur les inéquations diophantiennes linéaires à deux inconnues* [1]. Note de M. **EUGÈNE EHRHART**, transmise par M. Arnaud Denjoy.

Soit r le reste de la division de C par ab (a et b entiers). On exprime le nombre n_c de solutions de $aX+bY<C$ en entiers X et Y positifs par n_r ou par n_{ab-r}. Pour une catégorie de ces inéquations, on exprime n_c directement en fonction de a, b, C.

Notations. — On rappelle que l'*excès* d'une surface S est la quantité $\Delta=i+(p/2)$, où i et p sont les nombres de points entiers intérieurs et périphériques, et que $\|\theta\|$ désigne la partie entière d'un nombre θ.

Remarquons qu'on ne restreindra pas la généralité de la question en supposant les entiers a, b premiers entre eux (puisqu'on peut diviser au préalable par leur plus grand commun diviseur) et C entier, puisque entre les droites $aX+bY=n$ et $aX+bY=n+1$, il n'y a aucun point entier si n est entier.

THÉORÈME 1. — *Soient a, b des entiers premiers entre eux et q, r le quotient et le reste de la division de C par ab. Les nombres n_c et n_r de solutions en entiers positifs des inéquations $aX+bY<C$ et $aX+bY<r$ sont liés par*

$$n_c=n_r+\frac{q}{2}(C+r-a-b-1) \quad (1)$$ [2].

En particulier si, sans être nul, $r \leqq a+b$,

(2) $$n_r = \frac{q}{2}(C + r - a - b).$$

Si $r = 0$:

(3) $$n_r = 1 + \frac{q}{2}(C - a - b - 1).$$

Formule (1). — Elle se déduit sans difficulté de $\Delta_c = \Delta_r$ (Note XVI, th. 2). La démonstration distingue deux cas : C divisible par a (ou b) et C divisible ni par a, ni par b ($r \neq 0$ exclut C divisible par ab).

Formule (2). — La plus petite valeur que puisse prendre $aX + bY$ pour X, Y entiers positifs est $a+b$. Donc si $r \leqq a+b$, $n_r = 0$.

Formule (3). — Si $r = 0$, le triangle déterminé par les axes de coordonnées et la droite $aX + bY = C$ est entier, donc d'excès 1. On en déduit aisément (3).

Si $r > ab/2$, n_{ab-r} *est plus petit que* n_r. *Le théorème suivant permet de calculer le second par le premier.*

Théorème 2. — *Soient a, b des entiers premiers entre eux et r un entier inférieur à ab. Les deux triangles formés par les axes de coordonnées et les droites* $aX + bY = r$ *et* $aX + bY = ab - r$ *ont même excès* ($\Delta_{ab-r} = \Delta_r$).

Le segment AB découpé par OX, OY sur la droite $aX + bY = ab$ porte comme seuls points entiers ses extrémités. OX et sa parallèle par B découpent sur les droites $aX + bY = n$ (n entier) des segments parallèles à AB. Chacun de ces segments porte soit un seul point entier intérieur, soit deux points entiers en ses extrémités. Le segment A′B′ qui correspond à la droite $aX + bY = r$ coupe OB en M. Il faut démontrer que les excès Δ_1, Δ_2 des triangles OA′M, BB′M sont égaux.

1° A′ *est un point entier.* — B′ est donc également entier et le quadrilatère croisé OA′B′B est entier. Son excès algébrique $\Delta_1 - \Delta_2$ est donc nul (Note VI, th. 1).

2° A′ *non entier,* M *entier.* — Remarquons que l'excès Δ_t du triangle entier OAB est 1 (Note V, th. 1). Si A′ n'est pas entier, l'excès du parallélogramme A′ABB′ est

$$\Delta_p = i + \frac{p}{2} - S = i + \frac{3+2n}{2} - (i + n + 1) = \frac{1}{2},$$

n désignant le nombre de points entiers intérieurs au segment AA′.

Exprimons de deux manières l'excès du polygone OABB′M (Note XIV, lemme)

$$\Delta_1 + \Delta_p - \frac{1}{2} = \Delta_2 + \Delta_t - \frac{2}{2}.$$

D'où $\Delta_1 = \Delta_2$.

3° A′ *et* M *non entiers.* — On a encore $\Delta_1 = \Delta_2$, car l'excès du polygone est

maintenant

$$\Delta_1 + \Delta_p = \Delta_2 + \Delta_l - \frac{1}{2}.$$

Remarquons que si $r > ab - a - b$, Δ_r se calcule facilement, car il est égal à Δ_{ab-r}, et $n_{ab-r} = 0$ puisque $ab - r < a + b$. On en déduit :

THÉORÈME 3. — *Soient a, b des entiers premiers entre eux et r un entier compris entre ab — a — b et ab. Le nombre de solutions en entiers positifs de* $a\mathrm{X} + b\mathrm{Y} < r$ *est*

$$n_r = r + 1 + \left\| a - \frac{r}{b} \right\| + \left\| b - \frac{r}{a} \right\| - \frac{(a+1)(b+1)}{2} \quad (^3).$$

Dans une prochaine publication nous examinerons le nombre de solutions de l'équation et de l'inéquation diophantiennes

$$a\mathrm{X} + b\mathrm{Y} + c\mathrm{Z} = \mathrm{D} \quad \text{et} \quad a\mathrm{X} + b\mathrm{Y} + c\mathrm{Z} < \mathrm{D}.$$

(1) Suite de la Note XVI, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1147. Nous nous référerons aussi aux Notes V, VI et XIV, 241, 1955, p. 686; 242, 1956, p. 332 et 246, 1958, p. 205.

(2) Comme $0 \leq n_r < r^2/2ab$,

$$\frac{q}{2}(\mathrm{C} + r - a - b - 1) \leq n_r < \frac{q}{2}(\mathrm{C} + r - a - b - 1) + \frac{r^2}{2ab}.$$

Si $b < a < r/2$ on peut reserrer ces limites :

$$\frac{q}{2}(\mathrm{C} + r - a - b - 1) + \frac{(r-2a)^2}{2ab} < n_r < \frac{q}{2}(\mathrm{C} + r - a - b - 1) + \frac{r^2}{2ab} - \frac{a}{2b}\left\| \frac{r}{a} \right\|.$$

Une bonne valeur approchée de n_r est $\| (r-a)(r-b)/2ab \|$. Ainsi pour $10\mathrm{X} + 7\mathrm{Y} < r$, cette valeur est rigoureuse pour tout $r < 70$.

(3) Si r n'est divisible ni par a ni par b, cette formule peut encore s'écrire

$$n_r = r - 1 - \left\| \frac{r}{a} \right\| - \left\| \frac{r}{b} \right\| - \frac{(a-1)(b-1)}{2}.$$

Nous avons démontré que des équations $a\mathrm{X} + b\mathrm{Y} = r$, où $r = a + b + 1, a + b + 2, \ldots, ab - 1$, *exactement la moitié n'a pas de solution en entiers tous les deux positifs*, l'autre moitié ayant chacune une seule solution.

GÉOMÉTRIE DES NOMBRES. — *Seconde Note sur le volume des polyèdres entiers.* Note (*) de M. **John-E. Reeve**, présentée par M. Jean Leray.

Formule donnant une relation entre le volume d'un polyèdre entier et les angles solides soutenus dans ce polyèdre aux points des réseaux entiers et associés.

Nous employons la notation et les définitions introduites dans (1). En particulier l sera le réseau fondamental dans le plan euclidien E_2.

Comme nous l'avons déjà observé dans ([2]), si γ est un *l-polygone* quelconque et P un point quelconque de E_2, et si nous définissons $m(\gamma, P)$ par

$$m(\gamma, P) = \lim_{\varepsilon \succ 0} \frac{A(\gamma, P, \varepsilon)}{\pi \varepsilon^2},$$

où $A(\gamma, P, \varepsilon)$ désigne l'aire de la partie de E_2 commune à γ et au disque (cercle avec son intérieur) de rayon ε et de centre P alors l'aire $A(\gamma)$ de γ est donnée par $A(\gamma) = \sum_{P \in L} m(\gamma, P)$.

Un résultat analogue, donnant une expression du volume d'un *L-polyèdre* en E_3 en termes d'angles solides est le suivant :

Théorème. — *Soit n un entier positif et* Γ *un L-polyèdre. Pour un point quelconque nous définissons* $m(\Gamma, P)$ *par*

$$m(\Gamma, P) = \lim_{\varepsilon \succ 0} \frac{A(\Gamma, P, \varepsilon)}{4\pi \varepsilon^2},$$

où $A(\Gamma, P, \varepsilon)$ *est l'aire de la partie de la sphère de rayon* ε *et de centre P commune à la sphère et au polyèdre* Γ. *Alors si* $V(\Gamma)$ *dénote le volume de* Γ,

$$(n-1)n(n+1)V(\Gamma) = \sum_{P \in L_n} m(\Gamma, P) - n \sum_{P \in L} m(\Gamma, P).$$

Un résultat additionnel d'un caractère similaire est le suivant :

Appelons *L-surface* un sous-ensemble non vide de E_3 s'il a la dimension 2, s'il admet un recouvrement fini simplicial par des simplexes rectilignes dont les sommets appartiennent à L et si dans un tel recouvrement chaque simplexe de dimension 0 ou 1 appartient à au moins un simplexe de dimension 2.

Théorème. — *Soit n un entier positif et* ω *une L-surface. Pour un point P quelconque, nous définissons* $m(\omega, P)$ *par*

$$m(\omega, P) = \lim_{\varepsilon \succ 0} \frac{A(\omega, P, \varepsilon)}{\pi \varepsilon^2},$$

où $A(\omega, P, \varepsilon)$ *est l'aire de la partie de la boule (sphère avec son intérieur) de rayon* ε *et de centre P commune à la boule et à la L-surface* ω. *Alors*

$$\sum_{P \in L_n} m(\omega, P) - n^2 \sum_{P \in L} m(\omega, P) = 0.$$

Ces théorèmes et la conjecture qui suit seront discutés plus en détail dans une Note qui sera publiée bientôt.

Conjecture. — *Si* Γ *est un polyèdre de dimension 4 appartenant au réseau fondamental en* E_4 — *nous dénotons de nouveau ce réseau L — et si* $m(\Gamma, P)$ *est le rapport de l'angle solide contenu dans* Γ *en un point P à l'angle solide total*

4-dimensionnel, alors le volume $V(\Gamma)$ de Γ est donné par la formule

$$36\, V(\Gamma) = \sum_{P \in L_3} m(\Gamma, P) - 3 \sum_{P \in L_2} m(\Gamma, P) + 3 \sum_{P \in L} m(\Gamma, P).$$

(*) Séance du 19 mai 1958.

(1) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1990.

(2) *Proc. London Math. Soc.*, 7, 1957, p. 378.

TOPOLOGIE. — *Groupes d'homotopie et dualité. Coefficients.* Note (*) de MM. **Beno Eckmann** et **Peter J. Hilton**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Les suites exactes reliant les groupes d'homotopie généraux $\Pi_n(A, B)$ rattachés à deux espaces A, B (introduits dans deux Notes antérieures) contiennent comme cas particuliers les suites exactes de cohomologie; de mêmes celles des « groupes d'homotopie à coefficients », pour une paire d'espaces et pour une paire de groupes de coefficients, et l'on établit pour ces groupes d'homotopie un théorème de coefficients universels.

1. *Suites de cohomologie.* — Les suites exactes établies pour les groupes (1) $\Pi_n(A, B)$ contiennent comme cas particuliers les suites de cohomologie relatives, pour une paire d'*espaces* et pour une paire de *groupes de coefficients*. En effet, considérons la suite $S^*(\alpha)$ pour $\alpha : A_1 \to A_2$ et B = espace d'Eilenberg-Mac Lane $K(G, m+n)$ pour un groupe abélien G. Avec les notations

$$H^m(A; G) = \Pi(A, K(G, m)) = \Pi_n(A, K(G, m+n)) \qquad cf.\ \text{II, § 2 } (b),$$

et

$$H^m(\alpha; G) = \Pi_1(\alpha, K(G, m)) = \Pi_n(\alpha, K(G, m+n-1)),$$

on obtient

$$(1) \qquad \ldots \to H^m(A_2; G) \xrightarrow{\alpha^*} H^m(A_1; G) \to H^{m+1}(\alpha; G) \to H^{m+1}(A_2; G) \to \ldots.$$

On vérifie que $H^m(\alpha; G)$ s'identifie au $m^{\text{ième}}$ groupe de cohomologie (singulière) de la paire $\alpha : A_1 \to A_2$, lorsqu'il s'agit d'un plongement $A_1 \subset A_2$; la définition du groupe H^m relatif est donc ici étendue à une application arbitraire (2). D'autre part, les axiomes de cohomologie (Eilenberg-Steenrod) sont tous satisfaits, ce qui montre directement que les groupes H^m définis ici sont, pour des polyèdres et des paires de polyèdres $A_1 \subset A_2$, les groupes de cohomologie habituels.

Tout homomorphisme h de groupes abéliens $G_1 \to G_2$ peut être « réalisé » par une application $\beta : K(G_1, m) \to K(G_2, m)$, dans ce sens que pour les π_m l'homomorphisme induit est $=h$; β est déterminée à une homotopie près. On a donc un homomorphisme β_* de $H^m(A; G_1)$ dans $H^m(A; G_2)$, déterminé canoniquement par h et noté h_*. Si h est épimorphe, de noyau $G_0(k : G_0 \to G_1)$, et si l'on a

choisi pour β une fibration (ce qui est toujours possible), alors $\beta^{-1}(o)$ est un $K(G_0, m)$. Pour A arbitraire, la suite $S_*(\beta)$ donne alors, en tenant compte de la propriété d'« excision » (*voir* II.2) et en remplaçant m ci-dessus par $m+n$

$$(2) \qquad \ldots \to H^m(A; G_1) \xrightarrow{h_*} H^m(A; G_2) \xrightarrow{\partial} H^{m+1}(A; G_0) \xrightarrow{k_*} H^{m+1}(A; G_1) \to \ldots,$$

suite exacte de cohomologie pour les coefficients $G_1/G_0 = G_2$; l'homomorphisme ∂ est égal à $\mathcal{J}$ de la suite $S_*(\beta)$, suivi de l'un des isomorphismes d'excision.

2. *Suites d'homotopie.* — De façon duale, considérons pour $\beta : B_1 \to B_2$ arbitraire et $A = K'(G, n-m)$, la suite $S_*(\beta)$. Avec les notations

$$\pi_m(G; B) = \Pi(K'(G, m), B) = \Pi_n(K'(G, m-n), B) \qquad [cf.\ \text{I}, \S\, 2(c)],$$

et

$$\pi_m(G; \beta) = \Pi_1(K'(G, m-1), \beta) = \Pi_n(K'(G, m-n), \beta)$$

on obtient

$$(1') \qquad \ldots \to \pi_m(G; B_1) \xrightarrow{\beta_*} \pi_m(G; B_2) \xrightarrow{J} \pi_m(G; \beta) \xrightarrow{\partial} \pi_{m-1}(G; B_1) \to \ldots.$$

Cette suite relative des groupes d'homotopie à coefficients, pour $\beta : B_1 \to B_2$, se réduit, dans le cas $G = Z$ (groupe cyclique infini), et pour un plongement $\beta : B_1 \subset B_2$, à la *suite d'homotopie classique* (Hurewicz-Steenrod) qui se trouve ainsi généralisée dans deux sens : groupe abélien de coefficients G arbitraire, et $\beta =$ application $B_1 \to B_2$ arbitraire.

Tout homomorphisme h de groupes abéliens $G_1 \to G_2$ peut être réalisé par une application $\alpha : K'(G_1, m) \to K'(G_2, m)$ telle que l'homomorphisme induit des H_m (groupes d'homologie à coefficients entiers) soit égal à h; ici la classe d'homotopie de α n'est pas déterminée par h, il en est donc de même pour l'homomorphisme $\alpha^* : \pi_m(G_2; B) \to \pi_m(G_1; B)$ que nous disons « *associé à h* »; il sera noté h^* bien qu'il ne soit pas déterminé par h en général. Si h est monomorphe, de conoyau $G_3 = G_2/G_1$ ($k : G_2 \to G_3$), et si l'on choisit pour α une cofibration $K'(G_1, m) \to K'(G_2, m)$, par exemple un plongement de polyèdres, alors l'espace quotient est un $K'(G_3, m)$, et la suite $S^*(\alpha)$ pour une cofibration donne, en remplaçant m ci-dessus par $m-n$

$$(2') \qquad \ldots \to \pi_m(G_2; B) \xrightarrow{h^*} \pi_m(G_1; B) \xrightarrow{\partial} \pi_{m-1}(G_3; B) \xrightarrow{k^*} \pi_{m-1}(G_2; B) \to \ldots,$$

suite d'homotopie pour les coefficients $G_2/G_1 = G_3$, où ∂ est bien déterminé, tandis que h^* et k^* ne le sont pas de façon univoque. Notons toutefois que si G_1 est libre, h^* associé à $h : G_1 \to G_2$ est déterminé de façon univoque.

3. *Coefficients universels pour les groupes d'homotopie.* Considérons, pour tout élément de $\pi_m(G; B) = \Pi(K'(G, m), B)$ l'homomorphisme induit de $\pi_m(K'(G, m)) = G$ dans $\pi_m(B)$; cela définit un homomorphisme η : $\pi_m(G; B) \to \text{Hom}(G, \pi_m(B))$; η est un isomorphisme si G est libre. Si G n'est pas libre, soit $F/R = G$ une présentation libre de G; elle donne lieu à

une suite exacte bien déterminée

$$\ldots \to \pi_{m+1}(F;\, B) \to \pi_{m+1}(R;\, B) \to \pi_m(G;\, B) \to \pi_m(F;\, B) \to \pi_m(R;\, B) \to \ldots$$

qui peut aussi s'écrire

$$\begin{aligned}\ldots \to \mathrm{Hom}(F,\, \pi_{m+1}(B)) \to \mathrm{Hom}(R,\, \pi_{m+1}(B)) \to \pi_m(G;\, B))\\ \to \mathrm{Hom}(F,\, \pi_m(B)) \to \mathrm{Hom}(R,\, \pi_m(B)) \to \ldots\end{aligned}$$

D'où le *théorème des coefficients universels pour les groupes d'homotopie*, s'exprimant comme suite exacte

$$(3)\qquad o \to \mathrm{Ext}(G,\, \pi_{m+1}(B)) \to \pi_m(G;\, B) \xrightarrow{\eta} \mathrm{Hom}(G,\, \pi_m(B)) \to o;$$

les groupes $\pi_m(B)$ et $\pi_{m+1}(B)$ et G déterminent donc $\pi_m(G;\, B)$ *à une extension près*. Pour les groupes relatifs $\pi_m(G;\, \beta)$ on a un théorème de coefficients universels analogue.

En général, l'extension dans (3) n'est pas triviale, comme le montre l'exemple suivant [3] : B = double suspension du plan projectif réel, $G = Z_2$; $\pi_3(Z_2;\, B) = Z_4$. D'autre part, d'après des résultats de Barratt, l'extension est triviale dans tous les cas où G n'a pas de coefficient de torsion = 2.

Remarque : Soit h un homomorphisme de groupes abéliens $G_1 \to G_2$, et h^* un homomorphisme $\pi_m(G_2;\, B) \to \pi_m(G_1;\, B)$ associé (*voir* ci-dessus § 2). Bien que h^* ne soit pas déterminé de façon univoque, il est restreint par la condition que le diagramme

$$\begin{array}{ccccccccc} o \to & \mathrm{Ext}(G_2,\, \pi_{m+1}(B)) & \to & \pi_m(G_2;\, B) & \to & \mathrm{Hom}(G_2,\, \pi_m(B)) & \to o, \\ & \downarrow h^{\#} & & \downarrow h^* & & \downarrow h^{\#} & \\ o \to & \mathrm{Ext}(G_1,\, \pi_{m+1}(B)) & \to & \pi_m(G_1;\, B) & \to & \mathrm{Hom}(G_1,\, \pi_m(B)) & \to o \end{array}$$

doit être commutatif, $h^{\#}$ étant des homomorphismes induits par h. Il s'ensuit que h^* est essentiellement déterminé à un homomorphisme de $\mathrm{Hom}(G_2,\, \pi_m(B))$ dans $\mathrm{Ext}(G_1,\, \pi_{m+1}(B))$ près.

(*) Séance du 12 mai 1958.

(1) *Voir* les Notes : *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2444 et 2555 dont nous conservons la terminologie et les notations. Ces Notes sont citées par I et II.

(2) Conformément à l'usage, la dimension des groupes relatifs est définie de telle façon qu'elle coïncide, pour *un plongement* $o \to X$ avec celle du groupe absolu de X; cela pour les groupes de cohomologie H^m et les groupes d'homotopie π_m. La dualité exigerait de choisir dans un cas $o \to X$, dans l'autre $X \to o$. C'est ainsi que s'expliquent les différences d'une unité dans les définitions de $H^m(\alpha;\, G)$ et de $\pi_m(G;\, \beta)$ et dans les suites exactes (1) et (1'). o désigne toujours un point-base arbitraire, mais fixe.

(3) M. G. Barratt, *Proc. London Math. Soc.*, (3), 5, 1957, p. 285-329.

TOPOLOGIE. — *Aspects abstraits d'une propriété des fonctions réelles sur un support sans structure.* Note (*) de M. **Alexandre Froda**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

La Note présente la distribution d'une propriété générale des fonctions réelles, qu'on étend sous certain aspect aux fonctions abstraites, définies sur un ensemble-support sans structure et qui prennent leurs valeurs dans un espace métrique. *On est conduit, à la limite, à l'étude d'une propriété où intervient aussi la topologie du support.*

Notations. — $f(\mathrm{P})$, fonction uniforme; Δ_n, domaine de l'espace support C^n,

(1) $$\mathrm{P}\in\mathrm{C}^n \Rightarrow \mathrm{P}=\{x_1, \ldots, x_i, \ldots, x_n\} \quad (x_i \text{ réels}).$$

1. *Toute $f(\mathrm{P})$ réelle jouit en Δ_n de la propriété suivante :*

Il existe un $\mathrm{D}\subset\Delta_n$, $\overline{\overline{\mathrm{D}}}\leq\aleph_0$, tel qu'à tout $\varepsilon>0$ et à tout $\mathrm{P}\neq\mathrm{D}$, il corresponde (au moins) un $\mathrm{Q}\neq\mathrm{P}$, $\mathrm{Q}\in\Delta_n$, tel que

(2) $$|f(\mathrm{P})-f(\mathrm{Q})|<\varepsilon.$$

Soit, en effet, $\mathrm{D}_p (p=1, 2, \ldots)$ l'ensemble des $\mathrm{P}\in\Delta_n$, tels que

(3) $$|f(\mathrm{P})-f(\mathrm{Q})|\geq\frac{1}{p}$$

pour *tout* $\mathrm{Q}\neq\mathrm{P}$, $\mathrm{Q}\in\Delta_n$. Si $\mathrm{D}_p\neq\emptyset$, il résulte de (3) que $f(\mathrm{P})$ finie est univalente sur D. Or, s'il y a $\pm\infty$ parmi les valeurs de $f(\mathrm{P})$, on convient, avec S. Saks ([6]), de poser $\pm\infty-(\pm\infty)=\mathrm{O}\,[1]$ et donc $f(\mathrm{P})$ finie ou non est univalente sur D_p.

Soient m entier, $\mathcal{I}_{mp}=[m/p, m+1/p]$; $f(\mathrm{P})$ a au plus une valeur en $\mathcal{I}_{mp}$, en vertu de (3). Si $\mathrm{P}\in\mathrm{D}_p$, $\mathcal{F}=\{f(\mathrm{P})\}$, il y a $\overline{\overline{\mathcal{F}}}\leq\aleph_0$. Vu l'univalence, $\overline{\overline{\mathrm{D}}}_p\leq\aleph_0$ et pour $\mathrm{D}=\cup\mathrm{D}_p$, il y a $\overline{\overline{\mathrm{D}}}\leq\aleph_0$. Soient ε donné et un p, tel que $\varepsilon>1/p$; si $\mathrm{P}\in\mathrm{D}_p$, (3) est contredit et l'on a (2). C. Q. F. D

Appelons D *ensemble d'exception* (par rapport) *à* ($\mathcal{E}$).

Soit $\sigma_p\subset\mathrm{D}_n$ un intervalle rectangulaire, au centre en P(1), où $x_i=m_i/2^p$ $(i=1, \ldots n)$, m_i entier arbitraire, et de côtés égaux à $1/2^{p-1}$. En appliquant 1 à $f(\mathrm{P})$ sur un σ_p, il y a en σ_p un $\mathrm{D}^*_{\sigma_p}$ d'exception, dénombrable. Si $p=1, 2, \ldots$, $\mathrm{D}^*=\cup\mathrm{D}^*_{\sigma_p}$, il y a $\overline{\overline{\mathrm{D}}}\leq\aleph_0$. Si $\mathrm{P}\notin\mathrm{D}^*$, $\mathrm{P}\in\sigma_p$, $\varepsilon=1/p$, il existe en ce σ_p, un Q_p, tel qu'on ait (2), donc pour $p\to\infty$, il y a $\mathrm{P}=\lim\mathrm{Q}_p$, et $f(\mathrm{P})=\lim f(\mathrm{Q}_p)$, ce qui fait retrouver la proposition connue ([4]).

2. *Toute $f(\mathrm{P})$ réelle jouit en Δ_n de la propriété suivante : il existe un $\mathrm{D}^*\subset\Delta_n$, $\overline{\overline{\mathrm{D}^*}}\leq\aleph_0$, tel que pour tout $\mathrm{P}\notin\mathrm{D}^*$, $f(\mathrm{P})$ soit une des limites de $f(\mathrm{Q})$, lorsque Q tend vers P.*

Soient $\mathcal{A}$, $\mathcal{R}$ des ensembles infinis : $\mathcal{A}$ sans structure, $\mathcal{R}$ espace topologique,

dont une base est $\mathcal{B}=\{W_\zeta\}$, W_ζ ensemble ouvert de $\mathcal{R}$, qui satisfait aux axiomes de Hausdorff ([5]).

(T_2) : Deux points distincts de $\mathcal{R}$ possèdent des voisinages disjoints;

(C_1) : La base $\mathcal{B}_P$ de $\mathcal{R}$ en un point $P\in\mathcal{R}$ arbitraire est au plus dénombrable (premier axiome d'énumérabilité).

Si $\mathcal{B}_P$ satisfait à (C_1) en P, il y a $\mathcal{B}_P=\{W_i(P)\}$, $i=1, 2, \ldots$ et si $\mathcal{B}=\{W_\zeta\}$, où $\zeta\in Z$, est une base de $\mathcal{R}$, il y a $W_i(P)=\cup W_\zeta$, où $\zeta\in Z_i\subset Z$ et chaque $W_\zeta\in\mathcal{B}$. Parmi ces W_ζ on retient seulement les voisinages de P, à désigner par W_{ζ^*}. On pose

(4) $\{\zeta^*\}=Z_i^*$, $\quad W_i^*(P)=\cup W_{\zeta^*}$, $\quad$ où $\zeta^*\in Z_i^*\subset Z_i$, $\quad P\in W_{\zeta^*}$, $\quad W_{\zeta^*}\in\mathcal{B}$.

Il y a donc $W_i^*(P)\subset W_i(P)$. Par définition d'une base de $\mathcal{R}$ en P, si $W(P)$ est un voisinage arbitraire de P, il existe un i, tel que $W_i(P)\subset W(P)$, par suite $W_i^*(P)\subset W(P)$ et $\mathcal{B}_P^*=\{W_i^*(P)\}$ est une base de $\mathcal{R}$ en P satisfaisant à (C_1).

Si $\aleph_\lambda$ est la puissance infinie d'une base $\mathcal{B}$ de $\mathcal{R}$ et $\aleph_\rho=\inf\aleph_\lambda$, on appelle $\aleph_\rho$ le *caractère cardinal* de l'espace $\mathcal{R}$. Il y a des bases $\mathcal{B}(\mathcal{R})$ de $\mathcal{R}$, telles que $\overline{\overline{\mathcal{B}}}(\mathcal{R})=\aleph_\rho$.

Soit $\mathcal{M}$ un espace métrique de caractère cardinal $\aleph_\mu$. Il a une base $\mathcal{B}(\mathcal{M})$, telle que $\overline{\overline{\mathcal{B}}}(\mathcal{M})=\aleph_\mu$. Si en chaque $W_\zeta\in\mathcal{B}(\mathcal{M})$ on prend $F\in W_\zeta$ l'ensemble M de ces F est dense sur $\mathcal{M}$ et $\overline{\overline{M}}\leqq\aleph_\mu$. Une des bases $\mathcal{B}(\mathcal{M})$ est la famille des r-voisinages ouverts $S(F, r)\subset\mathcal{R}$, sphère de $\mathcal{R}$, de centre $F\in M$ et de rayon $r>0$ rationnel ([5]). Soit $d(F_1, F_2)$ la distance de $F_1\in M$, $F_2\in M$ dans la métrique de $\mathcal{M}$.

3. *Si* $f(P)$ *a pour support* $\mathcal{A}$ *et prend ses valeurs dans un espace métrique* $\mathcal{M}$ *de caractère cardinal* $\aleph_\mu$, *il existe un ensemble (d'exception)* $D\subset\mathcal{A}$, *tel que* $\overline{\overline{D}}\leqq\aleph_\mu$ *et que* $f(P)$ *ait la propriété*

$(\mathcal{T})$: *Si* $P\in\mathcal{A}-D$ *et* $\varepsilon>0$ *est arbitraire, il correspond à* P *au moins un* $Q\in\mathcal{A}$, $Q\neq P$, *tel que*

$$(2^*)\qquad d[f(P), f(Q)]<\varepsilon.$$

Soit, en effet, D_p l'ensemble des $P\in\mathcal{A}$, tels que

$$(3^*)\qquad d[f(P), f(Q)]\geqq\frac{1}{p}, \qquad (p=1, 2, \ldots),$$

pour *tout* $Q\neq P$, $Q\in\mathcal{A}$. Il y a univalence de $f(P)$ sur D_p. Or M étant dense sur $\mathcal{M}$, il y a, pour p fixe, $\mathcal{M}=\cup S(F, 1/2p)$, où $F\in M$ et (3^*) impose qu'il n'y ait qu'une valeur de $f(P)$ au plus en chaque $S(F, 1/2p)$. Donc $\overline{\overline{D}}_p\leqq\overline{\overline{M}}\leqq\aleph_\mu$ et pour $D=\cup D_p$, où $p=1, 2, \ldots$, il y a $\overline{\overline{D}}\leqq\aleph_0\,\aleph_\mu=\aleph_\mu$. Si $P\notin D$, (3^*) es contredite et l'on a (2^*). On en tire l'extension d'une propriété connue ([2]).

4. *Si* $f(P)$ *est définie sur un espace métrique* $\mathcal{E}$ *et prend ses valeurs dans un*

espace métrique $\mathcal{M}$, *il existe un* $E \subset \mathcal{E}$, *dense sur* $\mathcal{E}$ *tel que la restriction de* $f(P)$ *sur* E *soit continue.*

Soient, en effet, $H \subset \mathcal{E}$ dense sur $\mathcal{E}$ et pour $i = 1, 2, \ldots,$

$$(4) \qquad S_\alpha \equiv S\left(T, \frac{1}{i}\right) \subset \mathcal{E}, \quad \text{où } T \in H, \quad \alpha \in \mathcal{C} \quad \text{(ensemble d'indices).}$$

En appliquant 3 à $f(P)$ sur S_α, on distingue le $D_\alpha \subset S_\alpha$, d'exception à $(\mathfrak{T})$. On pose $D = \cup D_\alpha$ et si $P \notin D$, $P \in S_\alpha$, il existe pour $\varepsilon > 0$ donné, un $Q \in S_\alpha$, correspondant à P, tel qu'on ait (2*). Si i est fixe, on choisit des points P_i, un seul en chaque S_α (5), pour $\varepsilon = 1/i$. On pose $H_i = \{P_i\}$, $E_i = \cup H_j$, pour $j \leqq i$, $E = \cup E_i$. Le choix successif, $i \equiv 1, 2, \ldots$, des $\{P_i\}$ satisfera aux conditions : $P_i \notin D$, $P_i \in S_\alpha$, lorsque $E^*_{i-1} = E_{i-1} \cap S_\alpha = \emptyset$, sinon à chaque $P_j \in E^*_{i-1}$, $j < i$, correspond suivant 3, pour $\varepsilon = 1/i$ un $Q \in S_\alpha$ et l'on prend $P_i = Q$; $f^*(P) = f(P)$ est continue *sur* E, en chaque P_i.

5. *Soit* $f(P)$ *donnée sur un espace topologique* $\mathcal{R}$, *satisfaisant aux axiomes* (T_2), (C_1) *et dont le caractère cardinal est* $\aleph_\rho$. *Si* $f(P)$ *prend ses valeurs dans un espace métrique* $\mathcal{M}$, *de caractère* $\aleph_\mu$, *on a la propriété*

$(\mathfrak{T}^*)$. *Il existe en* $\mathcal{R}$ *un ensemble (d'exception)* $D^* \subset \mathcal{R}$, *tel que*

$$(6) \qquad \overline{\overline{D}} \leqq \sup\{\aleph_\rho, \aleph_\mu\}$$

et que $f(P)$ *soit une des limites de* $f(Q)$ *au point* $P \in \mathcal{R} - D^*$, *lorsque* Q *tend vers* P *en* $\mathcal{R}$.

On choisit la base $\mathcal{B}(\mathcal{R})$, telle que $\overline{\overline{\mathcal{B}}}(\mathcal{R}) = \aleph_\rho$. En appliquant 3 à $f(P)$ sur $W_\zeta \in \mathcal{B}(\mathcal{R})$, où $\zeta \in Z$, on désigne par D^*_ζ, l'ensemble d'exception à $(\mathfrak{T}^*)$, $D^*_\zeta \subset W_\zeta$. Or, $\mathcal{R} = \cup W_\zeta$, où $\zeta \in Z$ et soit $D^* = \cup D^*_\zeta$, où $\zeta \in Z$. Comme $\overline{\overline{D}}_\zeta \leqq \aleph_\mu$, $\overline{\overline{Z}} \leqq \aleph_\rho$, on en déduit (6), car $\overline{\overline{D}}^* \leqq \aleph_\rho \cdot \aleph_\mu$.

Soient $\varepsilon > 0$ et $P \in \mathcal{R} - D^*$. Si $W(P)$ est un voisinage arbitraire de P, il existe une base $\mathcal{B}^*_P$ de $\mathcal{R}$ en P et un i tel que $W^*_i(P) \in \mathcal{B}^*_P$, $W_i(P) \subset W(P)$. Or $W^*_i(P)$ étant donné en (4), il y a $P \in W_{\zeta^*} \subset W^*_i(P)$, $W_{\zeta^*} \in \mathcal{B}(\mathcal{R})$. On applique 3 à $f(P)$ sur W_{ζ^*} et il existe $D^*_{\zeta^*} \subset D^*$, tel que $P \in W_{\zeta^*} - D^*_{\zeta^*}$ et un $Q \in D^*_{\zeta^*}$, tel qu'on ait (2*).

Soient $s = 1, 2, \ldots$ et $\varepsilon = 1/s$. On prend $W(P) = W^*_s(P)$. Si l'on désigne le point Q ci-dessus par Q^*_s, il y a $P = \lim Q_s$, $f(P) = \lim f(Q_s)$, $s \to \infty$, ce qui vérifie $(\mathfrak{T}^*)$, pour tout $P \notin D^*$.

(*) Séance du 19 mai 1958.

(1) La convention $\infty - \infty = \infty$ de M. A. Denjoy (3) répond mieux à d'autres questions de variable réelle.

(2) H. Blumberg, *Trans. Amer. Soc.*, 24, 1922, p. 113.

(3) A. Denjoy, *Introduction à la théorie des fonctions de variables réelles*, I, 1937, p. 37.

(4) A. Froda, *Distribution des propriétés de voisinage*, Paris (*thèse*), 1929, p. 88.

(5) I. L. Kelley, *General Topology*, New York, 1955, p. 37-50, 62-83 et 118-130

(6) S. Saks, *Theory of the integral*, 2e éd., Warszawa, 1937, p. 6.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *L'invariance K-quasi conforme de la parabolicité d'un élément frontière.* Note de M. **Martin Jurchescu**, présentée par M. Paul Montel.

Un élément frontière γ d'une surface de Riemann R est dit parabolique s'il est de capacité logarithmique $c_\gamma = 0$ ([1]). Nous donnons ici une condition modulaire équivalente à $c_\gamma = 0$ et démontrons qu'elle est invariant K-quasi conforme.

1. Pour R surface de Riemann ouverte, $\beta(R)$ désigne toujours l'ensemble de ses éléments frontières ([2]).

Soit G un ouvert d'une surface de Riemann tel que $\beta(G)$ admet une réalisation (sur un prolongement convenable de G) comme ensemble fini de courbes simples fermées analytiques. Soient α_0 et α_1 deux parties disjointes de $\beta(G)$ et désignons par $\alpha_2, \ldots, \alpha_k$ les éléments de $\beta(G) - (\alpha_0 \cup \alpha_1)$. Si u est une fonction harmonique sur G, on désigne par $\bar{u}$ sa conjuguée harmonique :

Lemme 1. — *Il existe une fonction harmonique uniforme u_0 sur* G, *déterminée d'une manière unique par les conditions*

$$(1) \qquad u_0 = 0 \quad sur\ \alpha_0 \quad et \quad \mu_0 = \mathrm{Cte}(= x_i) \quad sur\ chaque\ \alpha_i \quad (i = 1, \ldots, k);$$

$$(2) \qquad \int_{\alpha_1} d\bar{u}_0 = 1 \quad et \quad \int_{\alpha_2} d\bar{u}_0 = \ldots = \int_{\alpha_k} d\bar{u}_0 = 0;$$

$$(3) \qquad 0 < u_0(z) < x_1 \quad sur\ G \cup \alpha_2 \cup \ldots \cup \alpha_k.$$

Une métrique conforme $\rho[\rho(z) \geqq 0,\ \rho(z)|dz|$ invariant], définie et localement mesurable sur G, sera dite *admise* pour α_0 et α_1 si $\int_c \rho(z)|dz| \geqq 1$ pour tout ensemble fini c de courbes simples fermées qui sépare α_1 de α_0. Évidemment $\rho_0 = |\mathrm{grad}\, u_0|$ a cette propriété. Considérons l'intégrale de Lebesgue $A(\rho; G) = \int_G \rho^2(z)\, d\sigma_z$, où σ_z est la mesure locale de Lebesgue.

Lemme 2. — *Si ρ est admis sur* G *pour α_0 et α_1*, $A(\rho; G) \geqq A(\rho_0; G) = x_1$.

u_0 sera nommé *fonction extrémale* de G pour α_0 et α_1; $x_1 = A(\rho_0; G)$ sera nommé *module* de G pour α_0 et α_1. D'après le lemme 2, x_1^{-1} est égal à la longueur extrémale ([3]) de la famille des c séparant α_1 de α_0.

2. Soient R une surface de Riemann ouverte, γ un élément de $\beta(R)$, S un voisinage de γ ayant pour frontière $\gamma_0 = \bar{S} - S$ une courbe simple fermée, et $\{S_n\}(n = 1, 2, \ldots)$ une exhaustion de S. On suppose que la frontière de S_n est $\gamma_0 \cup \alpha_n$ avec α_n constitué par un nombre fini de courbes simples fermées α_{ni} et $S_n - \alpha_{ni}$ non connexe, pour chaque i. Soit γ_n la courbe α_{ni} qui sépare γ de γ_0. D'après le lemme 2, $\mu_\gamma = \lim_{n\to\infty} \mu(S_n; \gamma_0, \gamma_n)$ existe et est indépendant de l'exhaustion choisie.

THÉORÈME 1 ([4]). — *La condition* $\mu_\gamma = \infty$ *est indépendante de* S *et équivaut à* $c_\gamma = 0$.

3. Soit $T : R \to R'$ [R, R' surfaces de Riemann, $T(R) = R'$] un homéomorphisme. Il existe un homéomorphisme $T_0 : \beta(R) \to \beta(R')$, uniquement déterminé par la condition : S est un voisinage de $\gamma \in \beta(R)$ si et seulement si T(S) est un voisinage de $\gamma' = T_0(\gamma) \in \beta(R')$. T est dit K-quasi conforme (K constante, $1 \leqq K < \infty$) s'il conserve l'orientation des surfaces et si, pour tout quadrilatère Q de R, un module μ de Q et le module correspondant μ' de $Q' = T(Q)$ satisfont aux inégalités

$$K^{-1}\mu \leqq \mu' \leqq K\mu. \tag{4}$$

THÉORÈME 2. — *Si* T *est* K-*quasi conforme et* γ *est parabolique, alors* $\gamma' = T_0(\gamma)$ *est également parabolique.*

Il suffit de démontrer que l'inégalité $K^{-1}\mu \leqq \mu'$ est satisfaite par les modules $\mu = \mu(G; \alpha_0, \alpha_1)$ et $\mu' = \mu(G'; \alpha'_0, \alpha'_1)$, où G est l'ouvert du lemme 1, $G' = T(G)$, $\alpha'_0 = T(\alpha_0)$, $\alpha'_1 = T(\alpha_1)$ ([5]).

Choisissons les nombres $0 = a_0 < \ldots < a_p = \mu$ tels que toute composante connexe de l'ouvert $G_i : a_{i-1} < u_0(z) < a_i$, $i = 1, \ldots, p$, soit doublement connexe. Soient c_i le niveau $u_0(z) = a_i$, $c'_i = T(c_i)$, $G'_i = T(G_i)$, $\mu_i = \mu(G_i; c_{i-1}, c_i) = a_i - a_{i-1}$, $\mu'_i = \mu(G'_i; c'_{i-1}, c'_i)$. On aura

$$\mu = \sum_{i=1}^{p} \mu_i, \qquad \mu' \geqq \sum_{i=1}^{p} \mu'_i \quad ([6]). \tag{5}$$

Soient u'_i la fonction extrémale de G'_i pour c'_{i-1} et c'_i, et $0 = b_0 < \ldots < b_q = 1$ tels que l'ouvert $G'_{ij} (\subset G'_i) : b_{j-1} < \bar{u}'_i < b_j \bmod 1$, $j = 1, \ldots, q$, soit simplement connexe. Un module du quadrilatère G'_{ij} est $\mu'_{ij} = \mu'_i / (b_j - b_{j-1})$. On aura

$$\mu_i'^{-1} = \sum_{j=1}^{q} \mu_{ij}'^{-1}, \qquad \mu_i^{-1} \geqq \sum_{j=1}^{q} \mu_{ij}^{-1} \quad ([6]). \tag{6}$$

L'inégalité $\mu_{ij}'^{-1} \leqq K \mu_{ij}^{-1}$ (valable par définition) implique, d'après (5) et (6), $K^{-1}\mu \leqq \mu'$. C. Q. F. D.

COROLLAIRE. — C_γ ([7]) [*en particulier :* O_{SB} *ou* O_{SD} ([8])] *est un invariant* K-*quasi conforme.*

([1]) L. SARIO, *Ann. Math.*, 59, 1954, p. 135-144; *voir* aussi N. SAVAGE, *Duke Math. J.*, 24, 1957, p. 79-95.

([2]) S. STOILOW, *Leçons sur les principes topologiques de la théorie des fonctions analytiques*, Paris, 1956 (2e éd.), en particulier p. 85-92 et 174-175.

([3]) L. AHLFORS et A. BEURLING, *Acta Math.*, 83, 1950, p. 114 et suiv.; *voir* aussi J. HERSCH, *Comment. Math. Helv.*, 29, 1954, p. 301-337.

([4]) Les démonstrations des lemmes et du théorème 1 se trouvent dans mon travail *Modulus of a boundary component* qui paraîtra au *Pacific J. of Math.*

(5) La démonstration est basée sur une idée de Hersch, *Comment. Math. Helv.*, 30, 1955, p. 4.

(6) *Cf.* AHLFORS et BEURLING, *loc. cit; voir* aussi HERSCH, *loc. cit.* en (3), p. 306.

(7) C_γ est la classe des surfaces de Riemann définie par $c_\gamma = 0$ pour tout γ (SARIO, *loc. cit.*); pour genre zéro $C_\gamma = O_{SB} = O_{SD}$ (AHLFORS et BEURLING, *loc. cit.*, p. 116 et suiv.; SARIO *loc. cit.*).

(8) Pour O_{SB} et O_{SD} cet énoncé a été démontré, en premier lieu, par J. N. PESIN, *Matem. Sbornik*, 40 (82), 1956, p. 291 et suiv.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Lois des grands nombres pour des suites doubles de variables aléatoires.* Note de M. **JEAN-RENÉ BARRA**, présentée par M. Georges Darmois.

Soient $F^*_n(x)$ et $G^*_m(y)$ deux histogrammes obtenus à partir de deux échantillons indépendants, l'étude de $T^n_m = \iint H(x, y)\, dF^*_n(x)\, dG^*_m(y)$ conduit au problème suivant :

Soient $X_1, \ldots, X_n, \ldots$; $Y_1, \ldots, Y_m, \ldots$ deux suites indépendantes de variables aléatoires toutes indépendantes de lois respectives $F(x)$ pour X_i, $\forall_i$ et $G(y)$ pour Y_j, $\forall_j$, on se propose d'étendre à la suite de variables aléatoires, suite à deux indices

$$S^n_m = \frac{1}{nm} \sum_{\substack{i \leq n \\ \leq m}} H(X_i, Y_j),$$

les conditions classiques de convergence stochastique. $H(x, y)$ désigne une fonction mesurable par rapport à $F(x)$ et $G(y)$ donc $Z = H(X, Y)$ est une variable aléatoire bien définie de loi $\Phi(z)$ X et Y étant indépendantes de lois respectives $F(x)$ et $G(y)$.

LOI FAIBLE. — *Si* $n(1 - \Phi(n) + \Phi(-n)) \to 0$ *et* $\int_{-n}^{+n} z\, d\Phi(z) \to a$ *quand* $n \to \infty$ $S^n_m \to a$, *en probabilité, quand m et n tendent simultanément vers l'infini.*

Si l'on retient seulement la première condition on obtient la stabilité en probabilité par rapport à la suite $a_{n,m} = \int_{-nm}^{+nm} z\, d\Phi(z)$.

LOI FORTE. — On se place ici à deux points de vue :

a. convergence forte de $S_\lambda = S^{n_\lambda}_{m_\lambda}$ avec $n_\lambda + m_\lambda < n_{\lambda+1} + m_{\lambda+1}$; sans restreindre la validité des résultats on se borne dans la suite à $n_\lambda = m_\lambda = \lambda$;

b. convergence forte dans tout le plan : à partir d'un certain rang N la réalisation presque sûre de toutes les inégalités $|S^n_m| < \varepsilon$ pour n ou $m > N$.

On établit les deux critères suivants :

Soient $\forall\, i$ et j, $V^i_j = K^i_j(X_i, Y_j)$ où les K^i_j sont des fonctions mesurables par

rapport à $F_i(x)$ et $G_j(y)$, telles que

$$E(V_j^i) = E(V_j^i \mid Y_j = y) = E(V_j^i \mid X_i = x) = 0$$

et que $E(V_j^i)^2 = \sigma_j^i < \infty$, posons

$$T_m^n = \frac{1}{nm} \sum_{\substack{i \leq n \\ j \leq m}} V_j^i.$$

CRITÈRE A. — *Si* $\sigma_j^i / (\sup(i, j))^4$ *est le terme général d'une série double convergente,* $T_n^n \to 0$ *presque sûrement.*

CRITÈRE B. — *Si* $\sigma_j^i / (\sup(i, j))^3$ *est le terme général d'une série double convergente,* $T_m^n \to 0$ *presque sûrement;* d'où les théorèmes :

LOI FORTE (A). — *Si* $E(Z)$ *existe* $S_n^n \to E(Z)$ *presque sûrement.*

LOI FORTE (B). — *Si* $E(|Z|^{3/2})$ *existe* $S_m^n \to E(Z)$ *presque sûrement.*

LOI FORTE (C). — *Si* $E(Z^2)$ *existe* $S_n^n \to E(Z)$ *presque complètement.*

CONVERGENCE EN LOI. — *Si* $E(Z^2)$ *existe, et si m et n tendent vers l'infini de telle façon que* $n/(n+m) \to a$, *en posant* $E(Z) = 0$, $\sigma_1^2 = E(H(X, Y) H(X, Y'))$ *et* $\sigma_2^2 = E(H(X, Y) H', Y))$, *où* X *et* X′, Y *et* Y′ *sont indépendantes et de lois respectives* $F(x)$ *et* $G(y)$, *on a*

Loi de $\left(\sqrt{\frac{nm}{n+m}} S_m^n\right)$ *tend vers une loi normale centrée d'écart moyen quadratique.*

$$\sigma^2 = a\sigma_1^2 + (1 - a)\sigma_2^2.$$

Remarques. — *a.* On constate que $\sigma_1^2 + \sigma_2^2 \leq E(Z^2)$ d'où l'on a une variance toujours inférieure à celle obtenue en extrayant un échantillon de l'ensemble des valeurs $Z_\alpha = H(x_i, y_j)$ pour $i, j \leq n$.

b. En prenant comme fonction H : $\Delta(x, y) = 0$ si $H(x, y) \geq z$, $\Delta(x,y) = 1$ si $H(x, y) < z$; on en déduit la convergence de l'histogramme construit sur les Z_α.

THÉORIE DES PROBABILITÉS. — *Probabilités déterminées par leurs propositions presque certaines.* Note de M. **GEORGES BODIOU**, présentée par M. Georges Darmois.

Un ensemble de systèmes hypothéticodéductifs, étant donné sous forme d'un treillis T, dont l'ordre partiel correspond à la déductibilité, la probabilité $P(x)$ de l'une de leurs propositions est interprétée comme un « degré d'adéquation » au réel. Il s'agit de déterminer, à partir de la parfaite adéquation de l'un d'eux, la partielle adéquation de certains autres, même inconsistants avec le premier (1).

On veut étudier la possibilité qu'une loi de probabilité sur le treillis T soit déterminée par l'ensemble des propositions telles que $P(x) = 1$, que nous dirons « parfaitement adéquates ».

Il est admis classiquement qu'une probabilité $P(x)$ est déterminée par un

ensemble H de propositions, entre autres celles qui décrivent la catégorie d'épreuves; mais cette détermination n'est pas formalisée dans l'axiomatique de Kolmogoroff et la notation $P(x/H)$, parfois adoptée, suggère une analogie, inexistante, avec le « conditionnement » au sens restreint, qui, lui, est formalisé.

L'ensemble des éléments, x, de T, tels que $P(x)=1$, constitue un sous-treillis, A(P), que nous appellerons : treillis d'adéquation de P. Mais P n'est pas déterminé par A(P). Sauf, cependant, si P est la valuation bivalente classique par 0 et 1, qui est trivialement déterminée par son treillis d'adéquation.

Limitons-nous au cas où A(P) admet un plus petit élément, z; cette hypothèse équivaut à supposer A(P) fermé pour la conjonction $\cap$; il se confond alors avec le sous-treillis des majorants de z. Nous supposerons, de plus, que z est un atome de T. Nous appellerons alors P : « loi atomique » et la noterons $P(x/z)$; z sera dit base de P.

Mais, z étant un atome, on a : soit $x\cap z=z$, qui équivaut à $z\leq x$, et implique $P(x/z)=1$; soit $x\cap z=\varnothing$ qui, en calcul classique, implique $P(x/z)=0$; donc, en calcul classique, les seules lois atomiques sont des valuations bivalentes.

Pour qu'il en existe d'autres, nous modifierons l'axiome des probabilités totales en remplaçant la condition classique $a\cap b=\varnothing$ de la relation

$$P(a\cup b)=P(a)+P(b),$$

par une condition plus forte. Nous choisirons $a\leq b'$, qui exprime que la négation de b, b', est déductible de a. Cette condition implique $a\cap b=\varnothing$, mais n'est impliquée par elle que si T est booléen ce que nous ne supposerons pas. L'incompatibilité, $a\cap b=\varnothing$, de deux propositions de T, et la parfaite adéquation de l'une d'elles, n'implique plus que l'autre soit totalement inadéquate. Plus généralement, si $a\mathrm{R}b$ est la condition de $P(a\cup b)=P(a)+P(b)$, la puissance de tout ensemble d'éléments de T à probabilités non nulles et vérifiant deux à deux $a\mathrm{R}b$, est dénombrable. La nouvelle formulation des probabilités totales n'interdit pas l'existence d'ensembles d'éléments de T, incompatibles deux à deux, de probabilités non nulles, et cependant de puissance supérieure au dénombrable. L'exemple quantique, dont le T est isomorphe au treillis des multiplicités linéaires fermées de l'espace de Hilbert, montre qu'il peut alors exister effectivement des lois atomiques autres que des valuations bivalentes.

Étant donné une loi *a priori*, $P(x)$, et une proposition a, le treillis d'adéquation de la loi classiquement conditionnée par a, $[P(x/a)=P(x\cap a)/(P(a)]$, est caractérisé par la propriété de contenir tous les minorants de a qui ont même probabilité *a priori* que lui. On peut prendre cette propriété pour définition du conditionnement des lois atomiques. En effet, il existe un seul atome

minorant a et de même probabilité *a priori* que lui, c'est $y = (z \cup a') \cap a$; il est donc nécessairement la base de la loi atomique conditionnée par a : c'est, parmi les bases possibles la plus probable *a priori*; on reconnaît le conditionnement quantique en posant $y =$ projection de z sur $a = \mathrm{E}(a)z$.

La relation $\mathrm{P}(a/z) = \mathrm{P}(\mathrm{E}(a)z/z)$, montre que toutes lois atomiques sont déterminées par la donnée d'une fonction $\mathrm{P}(y/z)$ des couples d'atomes. En calcul quantique : $\mathrm{P}(y/z) = |\langle \Psi(z), \Psi(y) \rangle|^2$, où $\Psi(z)$ et $\Psi(y)$ sont des vecteurs unitaires appartenant aux multiplicités de dimension 1, z et y; mais on peut se demander si un calcul des probabilités satisfaisant au nouvel axiome des probabilités totales et à la définition des probabilités conditionnées est pour l'ensemble de ses lois atomiques, nécessairement isomorphe au calcul quantique.

(1) *Voir :* G. Bodiou, *Probabilité sur un treillis non modulaire* (*Publications de l'Institut de Statistique de l'Université de Paris*, 6, n° 1, 1957).

ÉLASTICITÉ. — *Détermination expérimentale de la compressibilité d'un caoutchouc à partir d'un état dévié ou non.* Note (*) de M. **Roger Brepson** et Mlle **Marie-Louise Clément**, présentée par M. Henri Villat.

La présente Note se réfère à la Note antérieure de M. Angles d'Auriac (1) et donne quelques précisions d'ordre expérimental.

Dans le dispositif décrit ci-après, nous avons étudié la compressibilité (variation du volume-unité rapportée à la variation de pression) d'un matériau de grande déviabilité et cela dans deux cas : à partir de l'état neutre ou d'un état dévié.

La figure 1 ci-dessus représente le schéma de principe du dispositif employé. Le milieu élastique E peut être soumis à un écrasement correspondant à un effort exercé par le plateau P_1 et mesuré par un ensemble dynamométrique constitué par les plaques p_1 et p_2. Le comparateur au micron C enregistre la flèche de cet ensemble. L'enceinte de plexiglas (pl) permet d'observer l'expérience. En marche normale, l'appareil est rempli d'eau et la pression est transmise par l'arrivée d'air (A_3).

L'écrasement du milieu (E) situé entre les plateaux est mesuré par le nombre de tours du volant de manœuvre (V) muni d'un vernier (i). La pression dans la chambre agit directement sur la plaque p_2.

La composition du caoutchouc est la suivante :

Feuille fumée	100	Soufre	3,5
Oxyde de zinc	6	Noir de carbone	2
Acide stéarique	0,5	Vulcanisation 40 mn à 140°C	
Mercaptobenzothiazole	0,5		

1. *Détermination de la compressibilité en état non dévié.* — Nous avons introduit dans l'appareil, calé sur le plateau inférieur, le dispositif décrit ci-après (*fig*. 2).

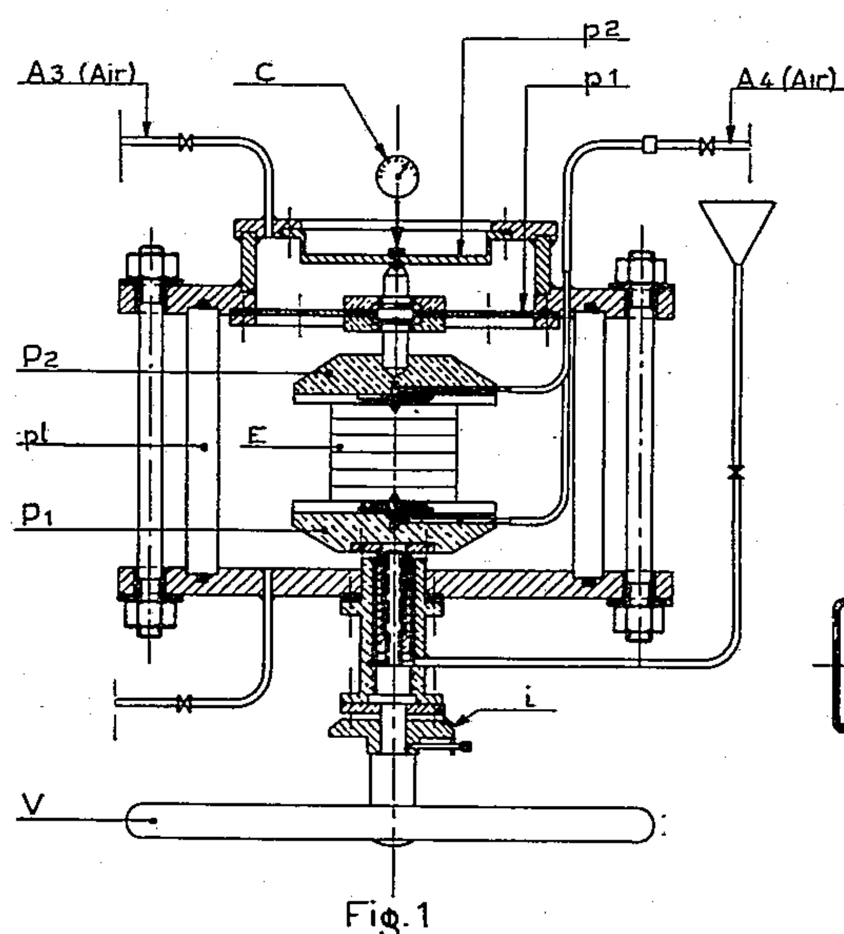


Fig. 1

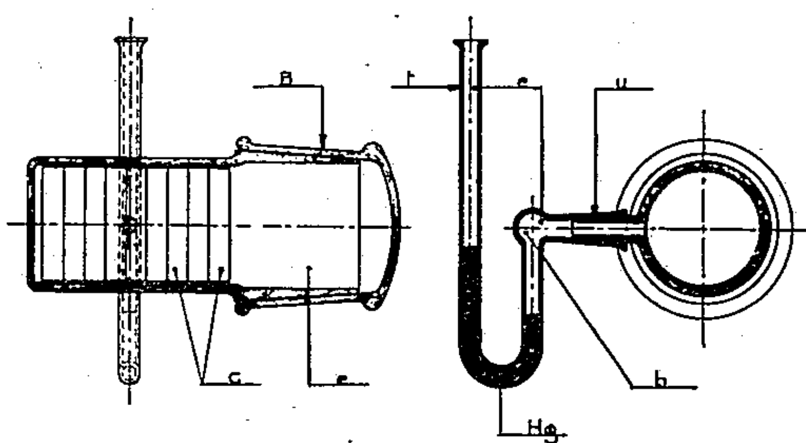


Fig. 2

Le caoutchouc, qui se présente sous forme de rondelles d'épaisseur 1 cm (épaisseur maxima d'une plaque homogène), est introduit dans un récipient en verre pyrex; le volume est parfait avec de l'eau chimiquement pure. Un tube manométrique calibré contient une colonne de mercure en contact d'une part avec l'eau du récipient de verre, et d'autre part avec l'eau de l'enceinte. Le niveau de la colonne de mercure s'observe au moyen d'un cathétomètre au 1/50e de millimètre.

Deux mesures de la variation de niveau sont nécessaires :

1° le récipient contient le caoutchouc et de l'eau;

2° le récipient contient seulement de l'eau de même qualité.

En effet, la variation de niveau observée est liée aux variations de volume du récipient en verre, de l'eau et du caoutchouc. Les deux séries d'observations effectuées avec d'égales variations de pression permettent d'éliminer la variation de volume du verre. La connaissance de la compressibilité de l'eau (tables d'Amagat et de Bridgmann) permet de déterminer la variation de volume du caoutchouc.

La première série de mesures effectuées avec un volume d'eau, $v_0 = 528{,}5$ cm^3 a donné une variation de volume de 0,1837 cm^3 pour une variation de pression de 10 kg/cm^2.

La deuxième série de mesures pour la même variation de pression pour un volume de caoutchouc de 241,2 cm^3 et pour le volume d'eau complémentaire de 287 cm^3 a donné une variation de volume de 0,1789 cm^3.

En reprenant la définition de la compressibilité d'un corps, celle-ci s'écrit

$$x = \frac{\Delta V}{V \Delta p}.$$

Soient x et y les compressibilités respectives du caoutchouc et de l'eau.

On trouve

$$x - y = \frac{0,0048}{241,2 \times 10} \neq 2.10^{-6}\ \text{cm}^2/\text{kg}$$

et en adoptant pour y la valeur donnée par les tables, égale à 49.10^{-6}, que x est de l'ordre de $47.10^{-6}\ \text{cm}^2/\text{kg}$.

2. *Détermination de la compressibilité en état dévié.* — 1° Dans une première série d'expériences, nous avons placé entre les plateaux P_1 et P_2 de la machine (*fig.* 1) un ressort à boudins; comprimant le ressort, on s'arrange pour donner à la plaque p_2 de l'ensemble dynamométrique des flèches de 2/100ᵉ, 4/100ᵉ, 6/100ᵉ, 8/100ᵉ de millimètre. Pour chacune de ces valeurs, on fait varier progressivement la pression de 0 à 10 kg/cm² et le comparateur enregistre les flèches supplémentaires correspondantes;

2° Au cours d'une deuxième série d'expériences, le ressort est remplacé par un empilement de six galettes du caoutchouc défini ci-dessus. En comprimant le caoutchouc, on donne à nouveau à la plaque dynamométrique p_2 des flèches de 2/100ᵉ, 4/100ᵉ, 6/100ᵉ, 8/100ᵉ de millimètre et l'on fait varier la pression de 0 à 10 kg/cm. Les courbes des flèches supplémentaires de p_2 en fonction de la pression forment un faisceau de droites, dont les coefficients angulaires sont systématiquement inférieurs à ceux du premier faisceau obtenu avec le ressort.

Pour une pression de 10 kg/cm² la différence de flèche prise par la plaque p_2 est de l'ordre de 8 μ, et semble indépendante de la compression axiale initiale. La compressibilité du caoutchouc est grande par rapport à celle de l'acier; la différence de 8 μ mesure pratiquement la variation de longueur de la pile de galettes de caoutchouc sous la pression de 10 kg. On retrouve l'ordre de grandeur de la compressibilité du caoutchouc.

En effet

$$x = \frac{\Delta V}{V \Delta p} = \frac{3 \Delta l}{l \Delta p},$$

avec

$$\Delta l = 8.10^{-4}\ \text{cm à } 1\ \mu\ \text{près}; \qquad 1 = 5,8\ \text{cm}; \qquad \Delta p = 10\ \text{kg cm}^2;$$
$$x = 41,5.10^{-8}\ \text{cm/kg}.$$

Vu la précision des mesures, nous pouvons dire que les valeurs de la compressibilité du caoutchouc en état dévié et en état non dévié sont concordantes.

(*) Séance du 19 mai 1958.

(1) P. ANGLES D'AURIAC, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2217.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Flux d'une vapeur à travers un milieu poreux.* Note (*) de MM. **Charles Eyraud**, **Paul Eyraud**, **Pierre Plurien**, **Yves Trambouze** et **Robert Courtial**, présentée par M. Francis Perrin.

Le débit d'une vapeur à travers une membrane poreuse se traite en général comme celui d'un gaz permanent. Cependant, lorsque le diamètre moléculaire du gaz n'est plus négligeable devant le diamètre moyen des pores, il n'est plus possible de négliger la participation d'un flux en phase adsorbée ni la diminution du flux en phase gazeuse par rétrécissement du diamètre moyen des pores.

Un milieu poreux peut être caractérisé, en première approximation, par le rayon r des pores ouverts qui mettent en communication des faces parallèles libres, distantes d'une longueur l, et par la porosité qui est le rapport du volume vide au volume apparent du solide ([1]).

Quand on maintient une différence de pression Δp entre les deux faces de cette paroi poreuse soumise à une pression moyenne p d'un gaz quelconque, un débit de fluide s'établit. Dans le cas d'un gaz permanent il obéit à la relation d'Adzumi ([2]) qui combine l'expression d'un débit en régime moléculaire $kr^3\,\Delta p/l$ et celle d'un débit en régime visqueux $k'r^4 p\,\Delta p/l$, k et k' sont des constantes pour une température donnée. Le cas plus général d'une vapeur adsorbable a donné lieu à de nombreux travaux ([3]), ([4]). Tous les auteurs constatent un accroissement de débit attribué à la participation d'un flux en phase adsorbée au flux total de fluide. Pour rendre compte de ces résultats, Jones ([5]) propose la relation suivante, exprimant le débit G en grammes par seconde d'un capillaire :

$$G = \frac{\pi r^4 M p\,\Delta p}{8 l \eta RT} + \gamma\frac{4\pi r^3\,\Delta p\sqrt{\dfrac{2\pi M}{RT}}}{3l} + \frac{4\pi r^2}{l}\sqrt{\frac{2RT}{\pi M}}\int_{m_2}^{m_1} f\,dm.$$

Dans cette relation on retrouve successivement l'expression d'un régime moléculaire de Knudsen, celle d'un régime visqueux de Poiseuille, et un terme devant tenir compte d'un flux de molécules adsorbées aux concentrations m_1 et m_2, exprimées en grammes par centimètre carré, respectivement aux niveaux des faces amont et aval.

Une analyse précise des phénomènes en cause doit faire appel à des solides possédant des rayons de pore aussi faibles que possible, de manière à accuser la participation de la phase adsorbée au débit global. Nous avons réalisé un filtre moléculaire par compression à froid de grains d'alumine anhydre d'un diamètre moyen de 300-400 Å (déterminations au microscope électronique et par l'isotherme d'adsorption d'eau). Au perméamètre à air ([6]) cet assemblage compact accuse un rayon de pore moyen de 170 Å. La pression moyenne p, de l'ordre de quelques millimètres de mercure, correspond dans tous les cas à un

régime moléculaire de la phase gazeuse. Pour que l'état de la couche adsorbée soit sensiblement le même, d'une extrémité à l'autre d'un pore, Δp est aussi faible que possible en regard de la pression moyenne p. La figure 1 est la représentation schématique de l'appareil utilisé. Un thermostat 13 maintient à une température constante un générateur de vapeur d'eau 2. Un four régulé

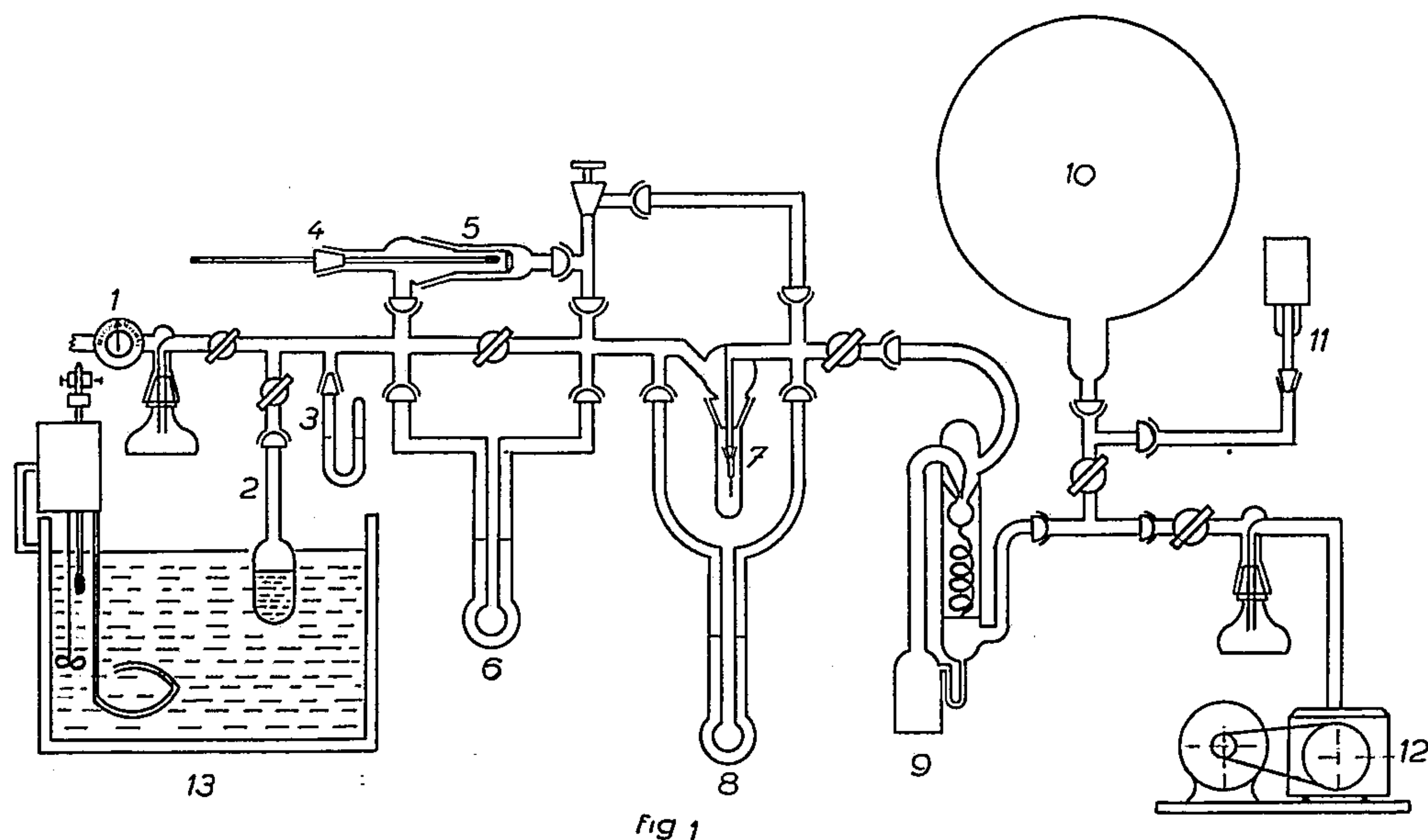


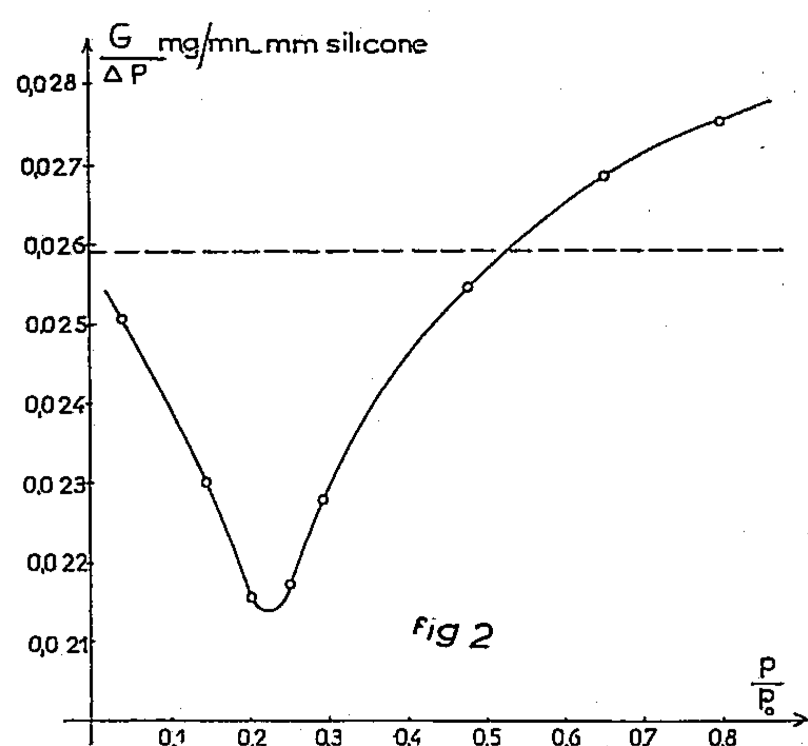
fig 1

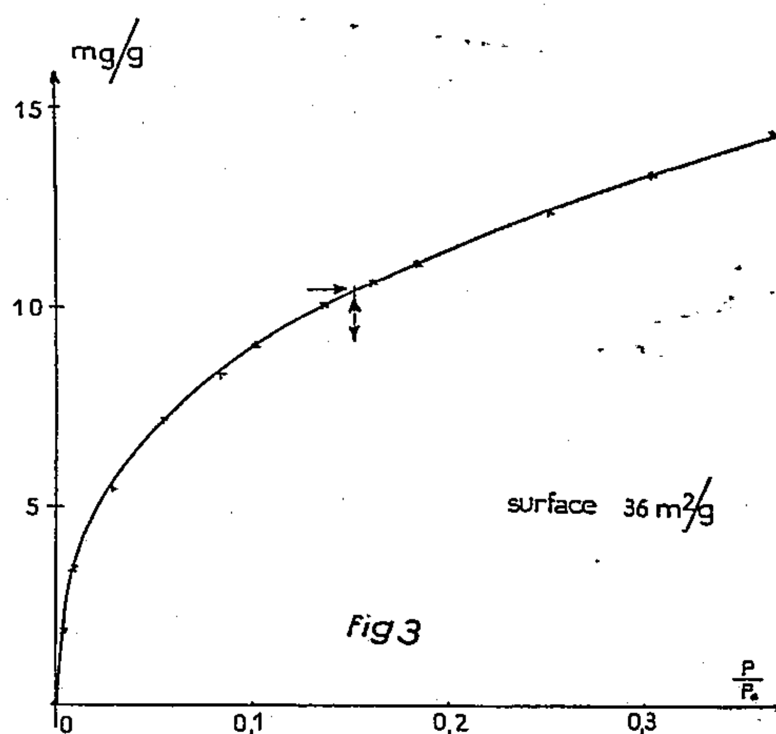
porte la barrière 5 à une température (mesurée par le thermomètre 4) qui conditionne la pression relative p/p_0 de la vapeur d'eau au niveau du corps poreux. p_0 est la pression de vapeur saturante. Les débits G sont déterminés à 1 % près par la mesure, au moyen d'une jauge de Pirani 11, de l'accroissement de pression dans un récipient 10, qui reçoit la vapeur d'eau refoulée par la pompe à diffusion de mercure 9. Les variations de débit en fonction de p/p_0 sont déterminées à 1 % près au moyen du débitmètre étalonné constitué par le capillaire 7 et le manomètre différentiels 8 à huile de silicone. Sur la figure 1, la courbe pleine représente le débit, en milligrammes par minute et par millimètre de différence de pression, en fonction de la pression relative de vapeur d'eau. La droite en pointillés est le débit théorique d'un gaz permanent de même masse moléculaire M, déduit de la relation

$$\frac{G_{H_2O}}{G_{N_2}} = \frac{\sqrt{M_{H_2O}}}{\sqrt{M_{N_2}}}.$$

Dans une expérience préliminaire un débit d'azote a été réalisé au moyen du robinet à pointeau 1. La figure 3 est l'isotherme (25°C) d'adsorption d'eau, de la barrière d'alumine, obtenue à la thermobalance Eyraud ([7]). La monocouche est indiquée par deux flèches.

On peut tirer de ces résultats les enseignements suivants : 1° Le minimum de la courbe $G/\Delta p = f(p/p_0)$ se produit pour une pression relative correspondant à une monocouche adsorbée; 2° les molécules fixées en monocouche diminuent le débit global, la phase adsorbée débite donc peu ou pas du tout; 3° la diminution maximum du débit global peut être attribuée à la restriction du rayon de pore d'une valeur *dr* égale au diamètre de 1 mol. d'eau, soit 3,42 Å.





Pour un pore cylindrique, on calcule que le minimum devrait se situer à une valeur de $G/\Delta p$ égale à 0,024. Il se trouve beaucoup plus bas à cause de la forme périodiquement étranglée des pores et de la proportionnalité du débit à la puissance trois du rayon; 4° au delà de la première couche la phase condensée contribue efficacement au débit du fluide, comme l'avaient constaté de nombreux auteurs, mais le phénomène s'avère beaucoup plus complexe que ne l'indiquent les travaux antérieurs. Parmi les facteurs déterminants figurent très probablement les énergies d'adsorption, sur le solide en cause, et de condensation de la vapeur considérée.

(*) Séance du 14 avril 1958.

(1) A. E. Scheidegger, *The Physics of flow through porous Media*, 1957, p. 6.
(2) H. Adzumi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 12, 1937, p. 199.
(3) Barrer, *Disc. Faraday Soc.*, 1948, p. 61-72.
(4) R. H. Tomlinson et E. A. Flood, *Cand. J. Research*, 26, série B, 1948, p. 38-53.
(5) W. M. Jones, *Trans. Faraday, Soc.*, 47, 1951, p. 381-389.
(6) E. Wicke et W. Wollmer, *Chem. Eng. Sc.*, 1, n° 6, 1952.
(7) I. et C. Eyraud, *Laboratoire* n° 12, 1955, p. 13.

(*Laboratoire de Chimie minérale
Faculté des Sciences, Lyon.*)

HYDRODYNAMIQUE. — *Sur la conservation de l'énergie superficielle d'une veine liquide cylindrique.* Note (*) de M. **Raymond F. Simonin**, présentée par M. Georges Darmois.

Lorsqu'un liquide de poids spécifique ρ, de constante capillaire A, et dont la température est éloignée du point d'ébullition s'écoule au travers d'un ajutage correctement profilé muni d'un orifice circulaire de rayon j, avec une vitesse uniforme U, l'écoulement a la forme d'une veine cylindrique à filets parallèles et un débit $q_e = \pi j^2 U$.

Si l'on suppose l'orifice immergé légèrement au-dessous du niveau général d'un même liquide indéfini en équilibre statique, surmonté d'une atmosphère gazeuse également en équilibre et à la pression P_1, la vitesse U étant normale au niveau général de référence, on sait que, non loin de l'orifice, l'énergie de la veine subit des transformations qui résultent de l'application à la veine de la Loi de Bernoulli. Plus loin de l'orifice, apparaît l'énergie tourbillonnaire sous l'influence de la viscosité et, terme ultime des transformations, la chaleur.

L'expérience prouve qu'au cours d'un tel écoulement, l'énergie superficielle n'apparaît jamais au-dessous du niveau général quelles que soient les valeurs des différentes autres énergies partielles mises en jeu dans la veine immergée.

L'écoulement se modifie très profondément si l'on fait émerger l'orifice légèrement au-dessus du niveau général.

Il se forme bien une couche limite pelliculaire autour de la veine à partir du périmètre de sa section origine et dans laquelle l'air est entraîné, mais son épaisseur et son débit, croissant depuis le périmètre origine ne sont pas suffisants pour perturber le phénomène.

La surface de séparation eau-air qui défile dans l'unité de temps à ce périmètre forme le débit superficiel de la veine $q_s = 2\pi j U$ ou sa vitesse aréolaire.

La veine possède alors une puissance superficielle moléculaire

$$W_s = A . 2\pi j U = A q_s$$

puisque la tension superficielle A est d'origine moléculaire.

La veine débite alors dans le temps t une énergie superficielle

$$E_s = W_s t = A q_s t$$

elle aussi d'origine moléculaire.

On est ainsi conduit à penser :

1° que le cycle des transformations : énergie superficielle, autres énergies, énergie moléculaire est irréversible ;

2° que la modification du régime de l'écoulement est due exclusivement à l'apparition de l'énergie superficielle qui se conserve indépendamment de l'énergie cinétique.

On a choisi l'axe de la veine pour le repère des niveaux z.

Pour un rayon j de la veine et sa vitesse U inférieurs à certaines limites, la surface libre prend une forme qui est de révolution autour de l'axe de la veine.

Soit R_1 le rayon de courbure principal limité par l'axe, R_2 l'autre rayon de courbure principal au point $M_{(xyz)}$ de là surface libre.

Si l'énergie superficielle se conserve indépendamment de l'énergie cinétique, l'énergie superficielle cédée par la veine à la masse d'eau est égale à celle absorbée par la surface libre dans le même temps dt.

On peut alors écrire

$$A.2\pi j U\, dt = A.2\pi R_1 V\, dt,$$

V étant la composante axiale dz/dt de la vitesse de déplacement des molécules d'eau disposées sur un parallèle de la surface à la cote z.

Le rayon j étant fixe, la vitesse U étant constante en régime uniforme, on a

$$2\pi j U = 2\pi R_1 V = \text{Cte} = \Sigma_0.$$

La surface libre de révolution est donc limitée par le plan d'eau $z = 0$ et une zone sphérique de rayon R_1 et de profondeur $Z_m = V$ à laquelle elle se raccorde à la veine.

La zone sphérique étant fixe, elle est en équilibre dynamique stable.

L'équilibre dynamique de cette surface est dû à la constante capillaire qui, sous l'influence de la courbure moyenne principale en chaque point M équilibre la pression en ce point.

La surface libre satisfait ainsi à l'équation de Laplace,

$$\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) A = \rho z \qquad \text{ou} \qquad \left(\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}\right) z = \frac{A}{\rho},$$

R_2 étant le deuxième rayon de courbure principal de la surface libre au point M.

La surface libre devant être sphérique si l'énergie superficielle se conserve, on a $R_1 = R_2$ et l'équation de Laplace se ramène à

$$\left(\frac{R_1^2}{2R_1}\right) = \left(\frac{R_1}{2}\right) Z_m = \frac{A}{\rho} \qquad \text{ou} \qquad \frac{2A}{\rho} = R_1 Z_m.$$

On en déduit que Z_m est proportionnelle à U et que la profondeur Z_m est maximum et égale à Z_M quand la vitesse U est maximum, c'est-à-dire quand la vitesse U atteint une valeur critique U_j définie par la relation

$$U_j = \frac{\Sigma_0}{2\pi j} = \frac{2\pi R_1 Z_M}{2\pi j} = \frac{2\pi \times 2A}{2\pi j \rho} = \frac{4\pi A}{2\pi j \rho} = \frac{2A}{j\rho}.$$

On a alors $\Sigma_0 = 2\pi X^2 = 2\pi . 2\lambda^2$ en posant $\lambda = \sqrt{A/\rho}$ qui entraîne $Z_M = R_m = \lambda\sqrt{2}$, R_m étant le rayon de courbure minimum possible de la zone sphérique libre.

On notera que la vitesse critique U_j d'une veine de rayon $J = V_1 j$ est égale à U_j car on a

$$U_j = \frac{\Sigma_0}{2\pi j} = \frac{V_1\Sigma_0}{2\pi V_1 j} = \frac{V_1\Sigma_0}{2\pi j}.$$

La vitesse critique étant inchangée, la profondeur Z_M qui lui est proportionnelle est conservée, mais le rayon R de la zone spérique libre à pour valeur $R = V_1 R_m$ puisque $2\pi V_1 R_m Z_M = V_1 \Sigma_0$.

Des expériences faites avec l'eau

$$A = 7{,}2\ \text{mg/mm}, \qquad \rho = 1\ \text{mg/mm}^3, \qquad \lambda = \sqrt{\frac{A}{\rho}} = 2{,}68\ \text{mm},$$

ont donné les résultats suivants, contrôlés par la photographie.

Pour $j = 1{,}75$ mm, $q_{ej} = 80$ mm³/s, débit critique :

Avec un débit de $q_e < q_{ej}$, en régime d'écoulement uniforme, l'inter-surface est permanente, de révolution, coaxiale avec la veine. Elle a l'aspect d'une zone sphérique dont la profondeur et la courbure diminuent avec le débit d'eau q_e restant inférieur à q_{ej}.

On en conclut que :

En régime d'écoulement uniforme d'une veine d'eau cylindrique pénétrant dans une masse d'eau en équilibre, avec un débit inférieur à un débit critique, l'énergie superficielle débitée par la veine — fonction linéaire de la vitesse — se conserve d'une manière indépendante des autres énergies — fonctions quadratiques de la vitesse.

HYDRAULIQUE. — *Contribution à l'étude des seuils déversants type Creager fonctionnant avec une retenue aval importante.* Note (*) de MM. **Jean Nougaro, Fabien Sananes** et Mlle **Marie-Thérèse Bonafe**, transmise par M. Léopold Escande.

Étude expérimentale pour un seuil Creager fonctionnant avec une retenue aval importante (cas du barrage noyé) de l'influence du niveau aval sur l'amont.

Le but de cette étude est de vérifier pour un seuil Creager, des relations théoriques établies par M. Escande (1) pour un seuil de forme différente.

1° Dans le fonctionnement à veine noyée nous avons déterminé, pour différentes valeurs de la charge amont H_1, la valeur du débit et l'épaisseur D de la lame immédiatement à l'aval du barrage;

2° Nous avons mesuré, pour différentes valeurs de la charge amont H_1, les valeurs de la hauteur critique h_2 : cette dernière permet de fixer le ressaut d'exhaussement mettant fin à l'écoulement torrentiel immédiatement à l'aval du seuil.

Pour ces deux résultats, une bonne coïncidence existe entre points expérimentaux et les courbes théoriques (*fig.* 1).

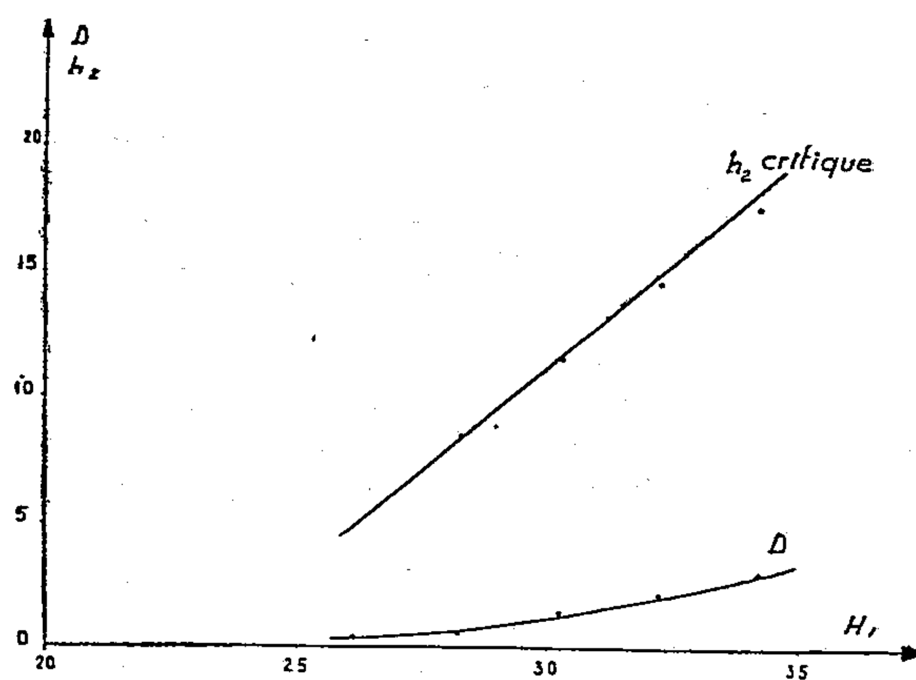


Fig. 1.

3° Dans le cas de l'écoulement à veine noyée en dessous nous avons

$$h'^2 = \frac{2q}{g}\sqrt{2g(H_1 - h')} = h_2^2 + \frac{2q^2}{gh_2},$$

h' étant la hauteur immédiatement à l'aval du barrage.

Les courbes (h', h_2) ont été tracées pour six charges différentes. Les points expérimentaux correspondent bien avec les courbes théoriques correspondantes (*fig.* 2).

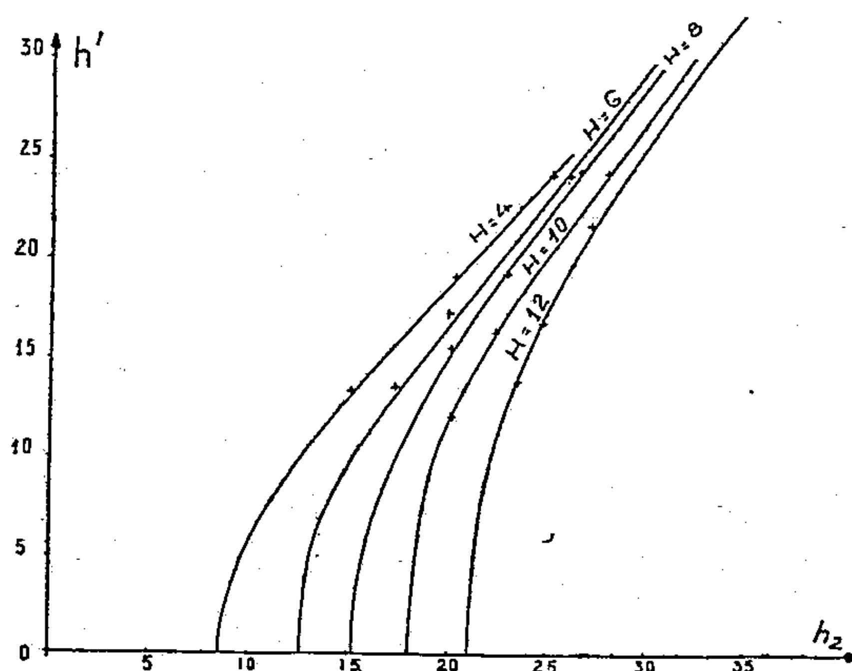


Fig. 2.

4° Nous avons étudié, à charge amont constante, les variations du débit en fonction du niveau aval. Ces expériences ont permis de mettre en évidence les résultats suivants :

a. Le niveau aval n'a aucune influence sur le débit jusqu'à une certaine valeur de h_2 à partir de laquelle q commence à diminuer très légèrement.

b. Pour une valeur de h_2, légèrement supérieure à la précédente a lieu le passage au mode d'écoulement à nappe ondulée, le débit diminuant très brusquement.

c. Dans toute une zone comprise entre la limite supérieure d'existence de la veine noyée et la limite inférieure d'existence de la nappe ondulée, il peut y avoir deux modes d'écoulement différents pour un même système des niveaux amont et aval. Les différences de débit entre ces deux écoulements sont au maximum de 7 %.

5° A débit constant, nous avons fait varier la charge en fonction de la hauteur aval. Nous avons abouti aux conclusions suivantes :

La hauteur aval est sans influence sur l'amont jusqu'à une valeur particulière h_{2B} pour laquelle H commence à croître. Cette variation se poursuit jusqu'à la valeur h_{2D} pour laquelle a lieu le décollement de la veine du parement aval (*fig.* 3).

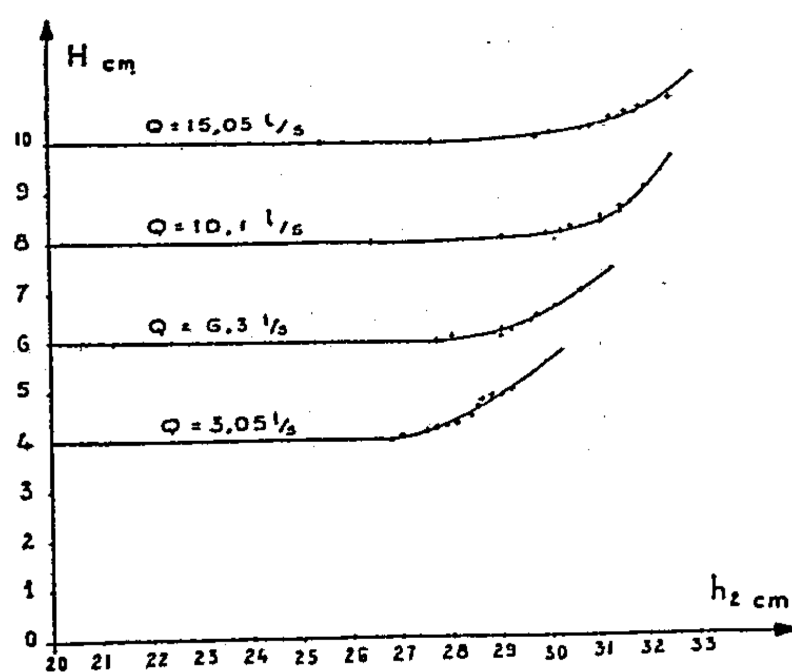


Fig. 3.

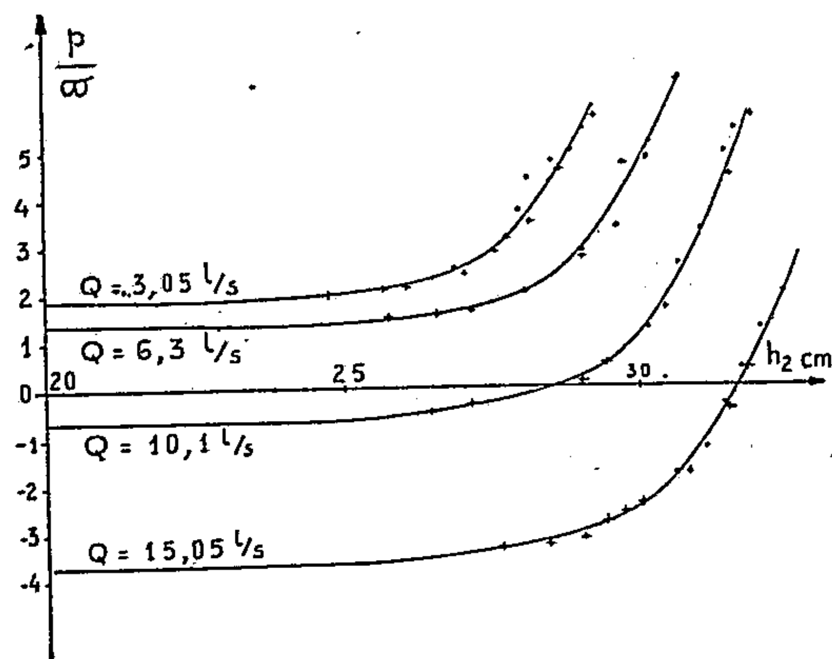


Fig. 4.

Il n'y a pas d'hystérésis dans les courbes $H = f(h_2)$, les erreurs d'expériences, dans cette dernière série de mesures, peuvent être considérées comme négligeables.

6° Nous avons mesuré les valeurs de la pression p/ϖ en crête toujours à débit constant, avec des valeurs croissantes puis décroissantes de la hauteur aval h_2.

h_2 n'a pas d'influence sur p/ϖ jusqu'à une valeur h_{2A} pour laquelle h_2 commence à faire croître p/ϖ (*fig.* 4).

7° Nous avons essayé de trouver une vérification expérimentale à la notion théorique de « pseudo-section critique » introduite par M. Crausse.

Nous avons défini précédemment deux valeurs de la hauteur aval susceptibles de caractériser l'influence du niveau aval sur l'amont.

Ces deux valeurs h_{2A} et h_{2B} déterminent sur le seuil deux sections particulières.

La pseudo-section critique est la moyenne entre ces deux sections.

On peut donc considérer comme critère de l'influence du niveau aval sur l'amont, ces deux valeurs caractéristiques de h_2.

h_{2A} valeur du niveau aval qui commence à créer une contrepression au sommet du seuil Creager;

h_{2B} valeur du niveau aval qui fait croître la charge amont.

(*) Séance du 19 mai 1958.

(1) *Étude de quelques écoulements comportant la formation d'une veine de courant*, Paris, Gauthier-Villars, 1946.

(2) *Hydraulique des canaux découverts en régime permanent*, Paris, Eyrolles, 1956.

HYDRAULIQUE. — *Courbes caractéristiques des déversoirs.*

Note (*) de M. **Dumitru Dumitrescu**, transmise par M. Léopold Escande.

Formules à structure dimensionnelle valables pour seuils à mince paroi ou à seuil épais sans contractions latérales.

Le théorème de Buckingham-Bridgman, appliqué au vaste matériel expérimental dont on dispose aujourd'hui, permet d'établir des relations semi-empiriques assez simples, entre les différents paramètres caractéristiques d'un écoulement par déversoirs.

Dans le présent travail, nous nous occuperons des déversoirs complets en mince paroi et à crête épaisse, à nappes déversantes libres, sans contraction latérale.

Soit $\rho[ML^{-3}]$ la densité du fluide, $g[LT^{-2}]$ l'accélération de la gravité, $B[L]$ la largeur du déversoir, $h[L]$ la charge sur le seuil mesurée par la différence de niveau entre le plan d'eau en amont et la crête du seuil, $H[L]$ la profondeur de l'eau en amont, $P[L]$ la hauteur en amont du seuil du déversoir au-dessus du fond du canal ($H = P + h$), $d[L]$ l'épaisseur du seuil, $V_m[LT^{-1}]$ la vitesse moyenne dans la section H.

La relation $\psi(\rho, V_m, H, P, d, g) = 0$, dans laquelle on a choisi ρ, V_m, H comme paramètres fondamentaux, deviendra, en vertu du théorème π, $\varphi(\pi_1, \pi_2, \pi_3) = 0$ où $\pi_1 = P\rho^{\alpha_1}V_m^{\beta_1}H^{\gamma_1}$, $\pi_2 = d\rho^{\alpha_2}V_m^{\beta_2}H^{\gamma_2}$ et $\pi_3 = g\rho^{\alpha_3}V_m^{\beta_3}H^{\gamma_3}$ doivent être sans dimensions.

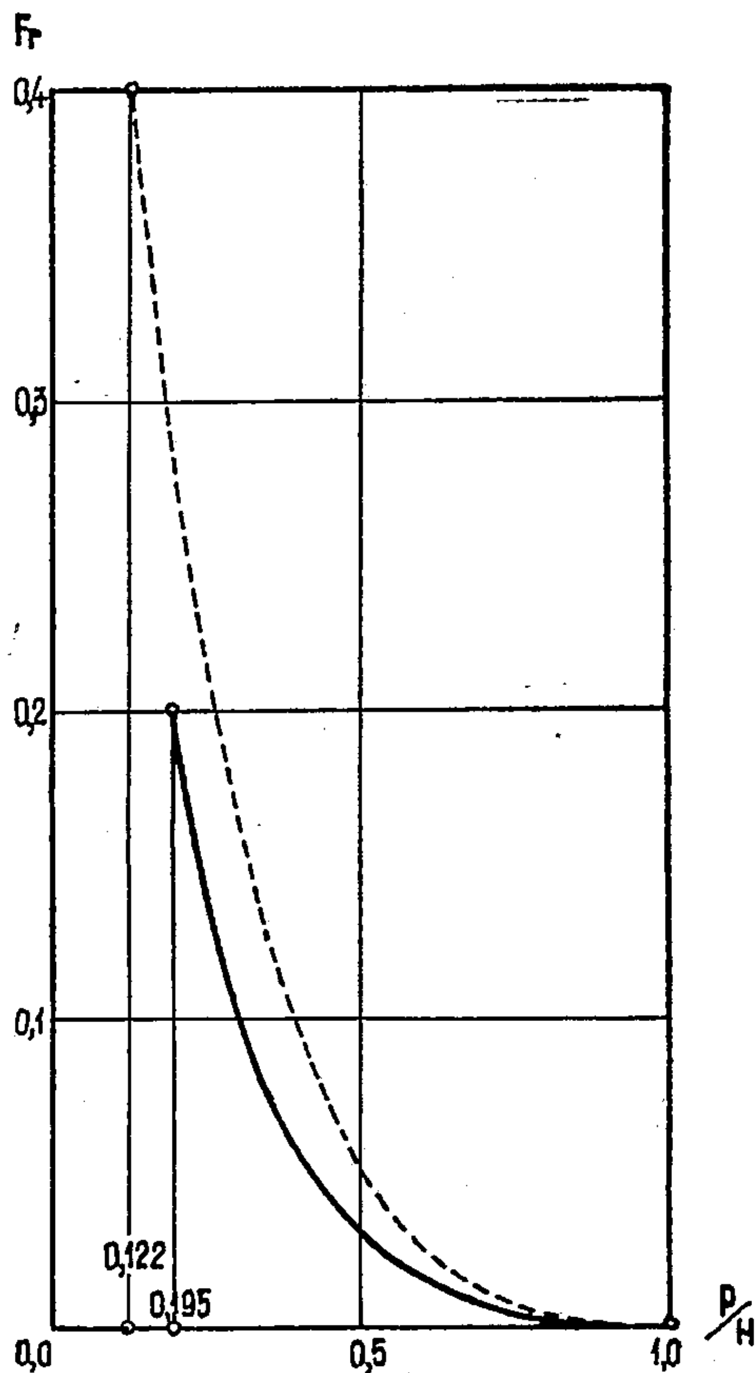
A l'aide des trois systèmes d'équations linéaires pour les inconnues $\alpha_i\beta_i\gamma_i (i = 1, 2, 3)$, on trouve $\alpha_1 = \alpha_2 = 0$, $\beta_1 = \beta_2 = 0$, $\gamma_1 = \gamma_2 = -1$ respectivement $\alpha_3 = 0$, $\beta_3 = -2$, $\gamma_3 = 1$.

On obtient ainsi finalement

$$\frac{V_m^2}{gH} = \lambda\left(\frac{P}{H}, \frac{d}{H}\right) \qquad (1)$$

qui établit une relation entre le nombre Froude de l'écoulement (Fr.), la hauteur P/H, l'épaisseur d/H du déversoir, et peut être considérée comme une courbe caractéristique pour une classe de déversoirs.

Si dans la relation (1) on prend $d/\mathrm{H} = 0$, on aura comme cas limite l'écoulement par déversoir en mince paroi.



La fonction $\lambda(\mathrm{P/H},\ d/\mathrm{H})$ devra être déterminée expérimentalement.

Dans ce but, nous avons utilisé, pour le déversoir en mince paroi, les essais américains (Boulder Canyon Project) et pour le déversoir à crête épaisse, les résultats soviétiques (A. Berezinski, G. Cuhomel et B. Cmiclov).

Les deux fonctions ainsi obtenues

$$(2)\qquad \frac{\mathrm{V}_m^2}{g\mathrm{H}} = 0{,}7608 - 3{,}6601\left(\frac{\mathrm{P}}{\mathrm{H}}\right) + 8{,}6424\left(\frac{\mathrm{P}}{\mathrm{H}}\right)^2 - 12{,}9523\left(\frac{\mathrm{P}}{\mathrm{H}}\right)^3 + 12{,}3561\left(\frac{\mathrm{P}}{\mathrm{H}}\right)^4 - 6{,}6730\left(\frac{\mathrm{P}}{\mathrm{H}}\right)^5 + 1{,}5261\left(\frac{\mathrm{P}}{\mathrm{H}}\right)^6,$$

$$(3)\qquad \frac{\mathrm{V}_m^2}{g\mathrm{H}} = 0{,}7745 - 5{,}1969\left(\frac{\mathrm{P}}{\mathrm{H}}\right) + 15{,}7891\left(\frac{\mathrm{P}}{\mathrm{H}}\right)^2 - 25{,}4553\left(\frac{\mathrm{P}}{\mathrm{H}}\right)^3 + 20{,}7486\left(\frac{\mathrm{P}}{\mathrm{H}}\right)^4 - 6{,}6601\left(\frac{\mathrm{P}}{\mathrm{H}}\right)^5$$

sont représentées sur la figure 1 en pointillé (courbe 3, déversoir en mince paroi, $d=0$) et à trait plein (courbe 4, déversoir à crête épaisse, $d \simeq 6h$).

Le débit sera calculé par la formule

$$Q = V_m BH = \sqrt{\frac{1}{2}\lambda\left(\frac{P}{H}, \frac{d}{H}\right)}\, B\sqrt{2g}\, H^{\frac{3}{2}}. \tag{4}$$

ou

$$Q = mB\sqrt{2g}\, H^{\frac{3}{2}}, \tag{5}$$

avec

$$m = \sqrt{\frac{1}{2}\lambda\left(\frac{P}{H}, \frac{d}{H}\right)} = \sqrt{\frac{1}{2}\,\mathrm{Fr}}. \tag{6}$$

qui montre la dépendance entre le coefficient de débit et le nombre Froude (Fr.).

La différence entre les valeurs proposées (5, 6) et les expressions utilisées couramment pour le coefficient de débit varie entre (2-6 %).

On constate l'influence négligeable de la viscosité, dans une première et pourtant assez bonne approximation pour les déversoirs en mince paroi et à crête épaisse ($d \leqq 6h$).

Des essais en cours d'exécution vont nous donner la possibilité d'établir des courbes semblables, en faisant varier le rapport d/H et en tenant compte de la rugosité du seuil.

(*) Séance du 19 mai 1958.

RELATIVITÉ. — *Définition d'une densité d'énergie et d'un état de radiation totale généralisée.* Note de M. **Louis Bel**, présentée par M. Georges Darmois.

Étant donné une direction de temps $\vec{u}$, un choix convenable de trois tenseurs permet de définir le scalaire densité d'énergie associée à $\vec{u}$. Nous définissons un état de radiation totale en imposant au tenseur de courbure de V_4 des conditions qui généralisent celles qui ont été indiquées par A. Lichnerowicz (1).

1. Soient V_4 la variété espace-temps de la Relativité générale munie de la métrique $ds^2 = g_{\alpha\beta}\, dx^\alpha\, dx^\beta$ (2), x_0 un point de V_4, T_{x_0} l'espace vectoriel tangent à x_0, et $T_{x_0}^{\wedge(2)}$ le sous-espace de $T_{x_0}^{(2)}$ des tenseurs antisymétriques d'ordre 2. Étant donné une base $\vec{e}_{(\alpha)}$ de T_{x_0} nous supposerons $T_{x_0}^{\wedge(2)}$ rapporté à la base

$$E_{(I)} = \vec{e}_{(\alpha)} \wedge \vec{e}_{(\beta)} \quad (^3).$$

On a ainsi

$$G_{IJ} \equiv E_{(I)} E_{(J)} = \gamma_{\alpha\beta,\lambda\mu} = g_{\alpha\lambda} g_{\beta\mu} - g_{\alpha\mu} g_{\beta\lambda}.$$

Au tenseur de courbure $R_{\alpha\beta,\lambda\mu}$ défini en x_0 il sera commode d'associer les tenseurs

$$\star R_{\alpha\beta,\lambda\mu} = \frac{1}{2}\eta_{\alpha\beta\gamma\delta}R^{\gamma\delta}{}_{,\lambda\mu} \qquad \text{et} \qquad \star\star R_{\alpha\beta,\lambda\mu} = \frac{1}{4}\eta_{\alpha\beta\gamma\delta}\eta_{\lambda\mu\nu\sigma}R^{\gamma\delta,\nu\sigma},$$

$\eta_{\alpha\beta\gamma\delta}$ étant la forme élément de volume. Ces trois tenseurs peuvent être considérés comme des tenseurs d'ordre 2 de $T^{\wedge[2]}_{x_0}$. Dans ce cas ils seront désignés respectivement par H_{IJ}, $\star H_{IJ}$ et $\star\star H_{IJ}$. Nous utiliserons aussi, par la suite les trois scalaires

$$A = \frac{1}{2}H_{IJ}H^{IJ} = \frac{1}{2}\star\star H_{IJ}\star\star H^{IJ} = -\frac{1}{2}\star H_{IJ}\star H^{IJ},$$

$$B = \frac{1}{2}H_{IJ}\star H^{IJ} = -\frac{1}{2}\star H_{IJ}\star\star H^{IJ},$$

$$C = \frac{1}{2}H_{IJ}\star\star H^{IJ}.$$

2. Étant donné au point x_0 un vecteur u^α de carré $+1$, considérons les trois tenseurs :

$$Y_{\beta\mu} = R_{\alpha\beta,\lambda\mu}u^\alpha u^\lambda, \qquad X_{\beta\mu} = \star\star R_{\alpha\beta,\lambda\mu}u^\alpha u^\lambda, \qquad Z_{\beta\mu} = -\star R_{\alpha\beta,\lambda\mu}u^\alpha u^\lambda.$$

Par rapport à tout repère orthonormé tel que $\vec{e}_{(0)} = \vec{u}$, on a

$$A = \frac{1}{2}(X_{\beta\mu}X^{\beta\mu} + Y_{\beta\mu}Y^{\beta\mu} - 2Z_{\beta\mu}Z^{\beta\mu}), \qquad B = (X_{\beta\mu} - Y_{\beta\mu})Z^{\beta\mu},$$

$$C = X_{\beta\mu}Y^{\beta\mu} + Z_{\beta\mu}Z^{\mu\beta}.$$

Le carré spatiotemporel de chacun de ces trois tenseurs est positif ou nul; la nullité ne se produisant que si le tenseur correspondant est nul. Si les trois sont nuls le tenseur de courbure lui-même est nul. Considérons le scalaire

$$V = \frac{1}{4}(X_{\beta\mu}X^{\beta\mu} + Y_{\beta\mu}Y^{\beta\mu} + 2Z_{\beta\mu}Z^{\beta\mu}).$$

Ce scalaire est strictement positif sauf si $R_{\alpha\beta,\lambda\mu}$ est nul. Nous l'appellerons *densité d'énergie associée à la direction de temps* $\vec{u}$ [4].

3. Nous proposons de dire que le point x_0 présente un état de radiation totale généralisée si les hypothèses suivantes sont satisfaites :

$\mathcal{H}_1$. Il existe un vecteur isotrope l^α tel que

$$R_{\alpha\beta,\lambda\mu}l^\alpha l^\beta = 0, \qquad \star R_{\alpha\beta,\lambda\mu}l^\alpha l^\lambda = 0, \qquad \star\star R_{\alpha\beta,\lambda\mu}l^\alpha l^\lambda = 0.$$

$\mathcal{H}_2$. Il existe un vecteur u^α de carré $+1$ tel que

$$R_{\alpha\beta,\lambda\mu}u^\alpha u^\lambda l^\beta = 0, \qquad \star\star R_{\alpha\beta,\lambda\mu}u^\alpha u^\lambda l^\beta = 0.$$

S'il en est ainsi, on peut trouver un repère orthonormé $\vec{e}_{(\alpha)}$ tel que $\vec{e}_{(0)} = \vec{u}$,

$\vec{e}_{(0)}+\vec{e}_{(1)}=\vec{l}$ par rapport auquel on a

$$(H_{IJ})=\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_2 & \beta & 0 & \beta & \sigma_2 \\ 0 & \beta & \alpha_3 & 0 & \sigma_3 & -\beta \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \sigma_3 & 0 & \gamma_2 & -\beta \\ 0 & \sigma_2 & -\beta & 0 & -\beta & \gamma_3 \end{pmatrix} \qquad \begin{aligned}\sigma_2&=\frac{1}{2}(\gamma_3+\alpha_2),\\ \sigma_3&=\frac{1}{2}(\gamma_2+\alpha_3).\end{aligned}$$

Les valeurs propres de (H_{IJ}) par rapport à (G_{IJ}) sont $\rho_1=\rho_4=0$, $\rho_3=\rho_5=(1/2)(\alpha_3-\gamma_2)$, $\rho_2=\rho_6=(1/2)(\alpha_2-\gamma_3)$. Les vecteurs du 2-plan $(E_{(1)}, E_{(4)})$, $M\equiv E_{(3)}-E_{(5)}$ et $L\equiv E_{(2)}+E_{(6)}$ sont des vecteurs propres correspondant respectivement à ρ_1, ρ_3 et ρ_2. H_{IJ} admet la réduction

$$\begin{aligned}H_{IJ}=\beta(L_I M_J+L_J M_I)&+\frac{1}{2}\alpha_2(E_{(2)I}L_J+E_{(2)J}L_I)\\ &+\frac{1}{2}\alpha_3(E_{(3)I}M_J+E_{(3)J}M_I)-\frac{1}{2}\gamma_2(E_{(5)I}M_J+E_{(5)J}M_I)+\frac{1}{2}\gamma_3(E_{(6)I}L_J+E_{(6)J}L_I).\end{aligned}$$

De même, les valeurs propres de $(R_{\alpha\beta})$ par rapport à $(g_{\alpha\beta})$ sont $s_0=s_1=R/4$, $s_2=2\rho_3$, $s_3=2\rho_2 (s_2+s_3=R/2)$. $\vec{l}$, $\vec{e}_{(2)}$ et $\vec{e}_{(3)}$ sont des vecteurs propres correspondant respectivement à s_0, s_2 et s_3. $S_{\alpha\beta}=R_{\alpha\beta}-(1/2)Rg_{\alpha\beta}$ admet la réduction

$$\begin{aligned}S_{\alpha\beta}=&-\frac{1}{2}(\alpha_2+\alpha_3+\gamma_2+\gamma_3)\,l_\alpha l_\beta\\ &-\frac{1}{2}(s_2+s_3)\,(l_{(0)\alpha}\,l_{(0)\beta}-l_{(1)\alpha}\,l_{(1)\beta})+s_3\,l_{(2)\alpha}\,l_{(2)\beta}+s_2\,l_{(3)\alpha}\,l_{(3)\beta}.\end{aligned}$$

On a en outre

$$A=(\rho_2)^2+(\rho_3)^2, \qquad B=0, \qquad C=-2\rho_2\rho_3.$$

4. Des relations

$$e^{\mu}_{(2)}\,\nabla_\beta(\star R_\alpha{}^\beta{}_{,\lambda\mu}\,l^\alpha l^\lambda)=0, \qquad e^{\mu}_{(3)}\,\nabla_\beta(\star R_\alpha{}^\beta{}_{,\lambda\mu}\,l^\alpha l^\lambda)=0,$$

on déduit

$$s_2\,e_{(3)\alpha}\,l^\beta\,\nabla_\beta\,l^\alpha=0, \qquad s_3\,e_{(2)\alpha}\,l^\beta\,\nabla_\beta\,l^\alpha=0.$$

Si $s_2\neq 0$, $s_3\neq 0$, il en résulte que le vecteur $l^\beta\nabla_\beta l^\alpha$ est orthogonal à $\vec{e}_{(2)}$ et $\vec{e}_{(3)}$. Donc

$$l^\beta\,\nabla_\beta\,l^\alpha=a l^\alpha.$$

Si $s_2=s_3=0$, $R_{\alpha\beta,\lambda\mu}$ satisfait les conditions

$$R_{\alpha\beta,\lambda\mu}\,l^\alpha=0, \qquad \star R_{\alpha\beta,\lambda\mu}\,l^\alpha=0$$

et le résultat précédent reste encore vrai d'après un théorème de A. Lichnerowicz [1]. Nous énoncerons dans ces deux cas : *Les trajectoires du vecteur $\vec{l}$, associé à un état de radiation totale généralisée, défini dans un*

domaine, sont des géodésiques de la métrique. Signalons que le cas pour lequel le théorème n'est pas établi est caractérisé par les relations $A \neq 0$, $B = C = 0$.

(1) A. LICHNEROWICZ, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 893.
(2) $\alpha, \beta = 0, 1, 2, 3$; $I, J = 1, 2, 3, 4, 5, 6$.
(3) La correspondance entre indices α et I se fait suivant la substitution

$$\begin{pmatrix} 23 & 31 & 12 & 10 & 20 & 30 \\ 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \end{pmatrix},$$

(4) Pour le cas de Schwarzschild cette définition coïncide avec un résultat de SYNGE, *Proc. Roy. Jr. Acad.*, 58, A 4.

RELATIVITÉ. — *Étude algébrique du tenseur électromagnétique en présence d'induction.* Note de MM. **LOUIS MARIOT** et **PHAM MAU QUAN** présentée par M. Georges Darmois.

On généralise une étude algébrique du tenseur d'énergie électromagnétique dans le cas où il existe une induction. On définit en particulier l'induction singulière.

1. L'espace-temps étant rapporté à des coordonnées locales x^α et muni de la métrique d'univers

(1.1) $$ds^2 = g_{\alpha\beta}\, dx^\alpha\, dx^\beta,$$

considérons un milieu occupant un domaine D où il existe une induction électromagnétique $(H_{\alpha\beta}, G_{\alpha\beta})$ (1) satisfaisant aux équations de liaison

(1.2) $$G_{\alpha\beta} u^\alpha = \varepsilon H_{\alpha\beta} u^\alpha, \qquad \mu \overset{*}{G}_{\alpha\beta} u^\alpha = \overset{*}{H}_{\alpha\beta} u^\alpha,$$

u^α étant le vecteur vitesse unitaire du milieu. On posera

(1.3) $$G_{\rho\alpha} u^\rho = D_\alpha, \qquad \overset{*}{G}_{\rho\alpha} u^\rho = H_\alpha, \qquad H_{\rho\alpha} u^\rho = E_\alpha, \qquad \overset{*}{H}_{\rho\alpha} u^\rho = B_\alpha$$

et soit $t_{\alpha\beta}$ le tenseur symétrique d'énergie électromagnétique associé à l'induction considérée

(1.4) $$t_{\alpha\beta} = \tau_{\alpha\beta} - (1 - \varepsilon\mu)\tau_{\alpha\rho} u^\rho u_\beta, \qquad \tau_{\alpha\beta} = \frac{1}{4} g_{\alpha\beta} (G_{\rho\sigma} H^{\rho\sigma}) - G_{\rho\alpha} H^\rho{}_\beta.$$

2. L'introduction du champ électromagnétique associé $\overline{F}_{\alpha\beta}$ (1) dans la variété $\overline{V}_4$ définie par la variété différentiable portant $\overline{V}_4$ et munie de la métrique associée

(2.1) $$\overline{ds}^2 = \overline{g}_{\alpha\beta}\, dx^\alpha\, dx^\beta, \qquad \overline{g}_{\alpha\beta} = g_{\alpha\beta} - \left(1 - \frac{1}{\varepsilon\mu}\right) u_\alpha u_\beta$$

nous amène à considérer le cas où ce champ est singulier au sens de A. Lichne-

rowicz ([2]), c'est-à-dire tel que

$$(2.2)\qquad \overline{\Psi}=\frac{1}{2}\overline{F}_{\alpha\beta}\overline{F}^{\alpha\beta}=0, \qquad \overline{\Phi}=\frac{1}{2}\overline{F}_{\alpha\beta}\overset{*}{\overline{F}}{}^{\alpha\beta}=0.$$

S'il en est ainsi, le tenseur électrodynamique $\underset{(a)}{\overline{\tau}}{}_{\alpha\beta}=(1/4)\,\overline{g}_{\alpha\beta}\overline{F}_{\rho\sigma}\overline{F}^{\rho\sigma}-\overline{F}_{\rho\alpha}\overline{F}^{\rho}{}_{\beta}$ peut se mettre sous la forme tensorielle

$$(2.3)\qquad \underset{(a)}{\overline{\tau}}{}_{\alpha\beta}=\overline{\xi}^{2}\,\overline{l}_{\alpha}\overline{l}_{\beta}$$

où $\overline{\xi}=\left|\sqrt{\varepsilon}\vec{E}\right|=\left|\sqrt{\mu}\vec{H}\right|$, et où $\overline{l}_{\alpha}$ est un vecteur isotrope dans $\overline{V}_4$. Les équations (2.2) entraînent pour l'induction :

$$(2.4)\qquad \frac{1}{2}G_{\alpha\beta}H^{\alpha\beta}=0, \qquad \frac{1}{2}G_{\alpha\beta}\overset{*}{H}{}^{\alpha\beta}=0.$$

Les vecteurs champ et induction électrique $\vec{E}$, $\vec{D}$ sont orthogonaux aux vecteurs champ et induction magnétique $\vec{B}$, $\vec{H}$. Réciproquement (2.2) est conséquence de (2.4). Par définition, l'induction sera dite *singulière*.

3. Nous étudions les valeurs et directions propres de $t_{\alpha\beta}$ relativement à $g_{\alpha\beta}$. Pour cela, on considère les valeurs des composantes de $t_{\alpha\beta}$ dans un repère propre, c'est-à-dire un repère orthonormé $(\vec{e}_{\alpha})$ dont le vecteur $\vec{e}_0$ coïncide avec $\vec{u}$. On posera

$$(3.1)\qquad X=\sqrt{\varepsilon}E_1,\quad Y=\sqrt{\varepsilon}E_2,\quad Z=\sqrt{\varepsilon}E_3,\quad L=\sqrt{\mu}H_1,\quad M=\sqrt{\mu}H_2,\quad N=\sqrt{\mu}H_3.$$

Il est commode de choisir le repère propre dit *simple*, tel que $\vec{e}_1$, $\vec{e}_2$ se trouvent dans le 2-plan défini par les vecteurs $\vec{E}$, $\vec{D}$, $\vec{B}$, $\vec{H}$ et dont les directions coïncident avec les directions propres de (t_{ab}), $(a, b=1, 2)$. On a ainsi

$$(3.2)\qquad Z=N=0, \qquad XY+LM=0.$$

Dans ce repère $t_{\alpha\beta}$ a pour composantes

$$(3.3)\qquad (t_{\alpha\beta})=\begin{pmatrix} \varepsilon\mu\frac{\zeta^2+\eta^2}{2} & 0 & 0 & \sqrt{\varepsilon\mu}\,\zeta\eta \\ 0 & -\frac{\zeta^2-\eta^2}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\zeta^2-\eta^2}{2} & 0 \\ \sqrt{\varepsilon\mu}\,\xi\eta & 0 & 0 & \frac{\zeta^2+\eta^2}{2} \end{pmatrix},$$

où

$$(3.4)\qquad \xi^2=X^2+L^2, \qquad \eta^2=Y^2+M^2.$$

Dans ce cas régulier $(\zeta^2-\eta^2\neq 0)$, $t_{\alpha\beta}$ admet les quatre valeurs propres

$$\begin{matrix} s_0 \\ s_3 \end{matrix}=(\varepsilon\mu-1)\frac{\xi^2+\eta^2}{4}\pm\sqrt{(\varepsilon\mu-1)^2\left(\frac{\xi^2+\eta^2}{2}\right)^2+4\varepsilon\mu\left(\frac{\xi^2-\eta^2}{2}\right)^2}, \qquad s_1=-s_2=\frac{1}{2}(\xi^2-\eta^2).$$

Pour $\varepsilon\mu = 1$, on retrouve les résultats bien connus.

4. Si $\xi^2 - \eta^2 = 0$, l'induction est singulière et $\xi = |\sqrt{\xi}\vec{E}| = |\sqrt{\mu}\vec{H}|$. Les quatre valeurs propres sont alors : $s_0 = (\varepsilon\mu - 1)\xi^2$, $s_1 = s_2 = s_3 = 0$.

Si $\varepsilon\mu > 1$, ce qui correspond à l'étude du champ électromagnétique dans la matière, s_0 est positive. Les vecteurs propres $\vec{V}$ associés à la valeur propre triple nulle se trouvent dans le 3-plan du genre espace d'équation $\sqrt{\varepsilon\mu}\,V^0 + V^3 = 0$, tandis que le vecteur propre $\vec{W}$ associé à la valeur propre positive est orienté dans le temps et a pour direction bien déterminée :

$$\sqrt{\varepsilon\mu}\,W^3 + W^0 = 0, \qquad W^1 = W^2 = 0,$$

c'est-à-dire la direction du vecteur $\vec{l} = \sqrt{\varepsilon\mu}\,\vec{u} + \vec{e}_3$.

Dans ce cas $t_{\alpha\beta}$ se traduit par l'équation tensorielle :

$$t_{\alpha\beta} = \xi^2 l_\alpha l_\beta$$

ou en normant

$$t_{\alpha\beta} = (\varepsilon\mu - 1)\xi^2 \lambda_\alpha \lambda_\beta.$$

Signalons que la direction de $\vec{l}$ ou $\vec{\lambda}$ appartient au cône $\overline{C}_x(\overline{ds}^2 = 0)$ et qu'elle est orthogonale à $\vec{E}$, $\vec{D}$, $\vec{B}$, $\vec{H}$.

(1) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 707.

(2) A. Lichnerowicz, *Théories relativistes de la gravitation et de l'électromagnétisme*, Masson, Paris, 1955 ; L. Mariot, *Thèse*, Paris, 1957.

(*Facultés des Sciences, Besançon, Dijon.*)

RELATIVITÉ. — *Sur les discontinuités des tenseurs de courbure en théorie unitaire d'Einstein*. Note de M. **Saiyid Izhar Husain**, présentée par M. Georges Darmois.

Étude des discontinuités du tenseur de courbure et du tenseur de courbure transposé en théorie unitaire d'Einstein. Relations vérifiées par le tenseur discontinuité du tenseur de courbure.

Je me propose dans cette Note d'appliquer à la théorie unitaire d'Einstein la technique utilisée par Lichnerowicz (1) pour étudier les ondes et radiations gravitationnelles en Relativité générale et en théorie de Jordan-Thiry. Les notations sont celles de Lichnerowicz (1).

1. Soit V_4 la variété espace-temps supposée de structure [C^2, C^4 par morceaux (p. m.)] munie d'un champ de tenseurs non symétriques $g_{\alpha\beta}$ de classe (C^1, C^3 p. m.) ($g \neq 0$, $g_{\alpha\beta}X^\alpha X^\beta$ de type hyperbolique normal), et une

connexion affine arbitraire dont les coefficients $\Gamma^{\alpha}_{\beta\gamma}$ sont continus et de classe (C^0, C^2 p. m.). Soit Σ une hypersurface d'équation locale $f(x)=0$ à la traversée de laquelle se produisent des discontinuités du tenseur de courbure. Selon un raisonnement classique de Hadamard, on a

$$[\partial_\lambda \Gamma^{\alpha}_{\beta\mu}] = l_\lambda A^{\alpha}_{\beta\mu} \qquad (l_\lambda = \partial_\lambda f),$$

où le symbole [...] représente la discontinuité à la traversée de Σ et $A^{\alpha}_{\beta\mu}$ sont les « paramètres de discontinuité » ; ils subissent la transformation

$$(1.1) \qquad A^{\lambda}_{\mu\nu} \to A^{\lambda}_{\mu\nu} + t^\lambda l_\mu l_\nu \qquad (\text{avec } [\partial_{\alpha'\beta'\gamma'} x^\lambda] = t^\lambda l_{\alpha'} l_{\beta'} l_{\gamma'}).$$

Il est aisé d'obtenir

$$(1.2) \qquad [R^{\alpha}_{\beta,\lambda\mu}] = l_\lambda A^{\alpha}_{\beta\mu} - l_\mu A^{\alpha}_{\beta\lambda},$$

donc

$$(1.3) \qquad [R_{\alpha\beta}] = l_\varepsilon A^{\varepsilon}_{\alpha\beta} - l_\beta A^{\varepsilon}_{\alpha\varepsilon},$$

et l'on voit que ces relations sont invariantes sous la transformation (1.1).

On tire immédiatement de (1.2) :

$$(\text{I}) \qquad l_\nu [R^{\alpha}_{\beta,\lambda\mu}] + l_\mu [R^{\alpha}_{\beta,\nu\lambda}] + l_\lambda [R^{\alpha}_{\beta,\mu\nu}] = 0.$$

2. Supposons maintenant que $g_{\alpha\beta}$ et $\Gamma^{\gamma}_{\alpha\beta}$ satisfassent au « système fort des équations du champ unitaire d'Einstein (²) », qui s'écrit

$$(2.1) \qquad (a)\ \partial_\nu g_{\alpha\beta} = g_{\varepsilon\beta}\Gamma^{\varepsilon}_{\alpha\gamma} + g_{\alpha\varepsilon}\Gamma^{\varepsilon}_{\gamma\beta}, \qquad (b)\ \Gamma_i = 0, \qquad (c)\ R_{\alpha\beta} = 0.$$

Les relations (1.3) et (2.1 c) donc conduisent à

$$(2.2) \qquad l_\varepsilon A^{\varepsilon}_{\alpha\beta} = l_\beta A^{\varepsilon}_{\alpha\varepsilon}.$$

Par contraction de α et ν en (I) et utilisant (2.1 c) il vient

$$(\text{II}) \qquad l_\alpha [R^{\alpha}_{\beta,\lambda\mu}] = 0.$$

Pour limiter l'arbitraire dû au caractère non symétrique de la connexion affine, Einstein avait imposé la construction restrictive $\Gamma_i = 0$. A cause de cette condition les équations du champ deviennent « hermitiennes » et les résultats (I) et (II) sont donc également valables quand on change Γ en $\overline{\Gamma}$.

On aura ainsi

$$(\text{I}') \qquad l_\nu [\overline{R}^{\alpha}_{\beta,\lambda\mu}] + l_\mu [\overline{R}^{\alpha}_{\beta,\nu\lambda}] + l_\lambda [\overline{R}^{\alpha}_{\beta,\mu\nu}] = 0,$$

et

$$(\text{II}') \qquad l_\alpha [\overline{R}^{\alpha}_{\beta,\lambda\mu}] = 0.$$

Soit comme conséquence des conditions d'intégrabilité (³) des équations du champ (2.1 a), soit directement comme l'a fait Mme Maurer (⁴), on a

$$(2.3) \qquad \overline{R}^{\alpha}_{\beta,\lambda\mu} = -g^{\sigma\alpha} R^{\rho}_{\sigma,\lambda\mu} g_{\rho\beta}.$$

Par application de ces résultats à (II′), on obtient

(2.4) $$l_\alpha g^{\sigma\alpha}[R^\rho_{\sigma,\lambda\mu}]g_{\rho\beta}=0.$$

Définissons alors $l^\beta=g^{\beta\alpha}l_\alpha$, et comme $g\neq 0$, il en résulte

(III) $$l^\sigma[R^\rho_{\sigma,\lambda\mu}]=0.$$

3. Considérons maintenant un tenseur $H^\alpha_{\beta,\lambda\mu}$ défini au point x de V_4 et présentant le même type de symétrie que le tenseur de courbure, et supposons qu'il existe un vecteur l_α (nous posons aussi $l^\beta=g^{\beta\alpha}l_\alpha$) tel que

(3.1) $$\begin{cases} (a) & l_\nu H^\alpha_{\beta,\lambda\mu}+l_\mu H^\alpha_{\beta,\nu\lambda}+l_\lambda H^\alpha_{\beta,\mu\nu}=0,\\ (b) & l_\alpha H^\alpha_{\beta,\lambda\mu}=0,\\ (c) & l^\beta H^\alpha_{\beta,\lambda\mu}=0.\end{cases}$$

Soit

$$H_{\alpha\beta}\equiv H^\rho_{\alpha,\rho\beta}.$$

A partir de (3.1 *a*,*b*) on peut montrer qu'il existe un vecteur τ_α tel que

(IV) $$H_{\alpha\beta}=\tau_\alpha l_\beta.$$

De plus, on tire de (3.1 *c*) que

(3.2) $$l^\alpha H_{\alpha\beta}=0.$$

Comme $l_\beta\neq 0$, il se déduit de (IV) et (3.2) que

(V) $$\tau_\alpha l^\alpha=0,$$

montrant que τ_α est orthogonal à l_α.

Nous examinons ultérieurement le cas du « système faible ».

(1) A. Lichnerowicz, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 893; *Théorie relative de la gravitation et de l'électromagnétisme*, Masson, Paris, 1955.
(2) A. Einstein, *Meaning of Relativity*, App. II, p. 127, 1950, Methuen.
(3) S. N. Bose, *J. Phys. Rad.*, 14, 1953, p. 645.
(4) F. Maurer, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 38.

ASTROPHYSIQUE. — *Contribution des raies de Balmer à la magnitude* B *du système photoélectrique en trois couleurs* U, B, V (ultraviolet, bleu, jaune). Note de Mme **Anne-Marie Rozis-Saulgeot**, présentée par M. André Danjon.

L'étude du diagramme gradient-indice de couleur nous a conduite à évaluer la contribution des raies de Balmer à la magnitude B du système photoélectrique en trois couleurs de Johnson et Morgan.

Nous avons montré (1) que l'étude du diagramme gradient-indice de couleur apporte une confirmation de l'existence d'une discontinuité du spectre

continu des étoiles les plus chaudes dans la région visible ($\lambda = 4800$ Å). Cette discontinuité apparaît en effet dans les mesures photoélectriques. Son effet est opposé à celui des raies d'absorption.

Il nous restait à préciser numériquement la valeur de ces deux effets, afin de vérifier la prépondérance du premier. C'est chose faite maintenant; nous indiquons ici nos résultats relatifs aux raies d'absorption. On sait que les magnitudes du système photoélectrique en trois couleurs U, B, V sont mesurées au moyen de filtres ayant de très larges bandes passantes, situées dans un domaine comportant de nombreuses raies.

En particulier, toutes les raies de Balmer à partir de H_β se trouvent dans la région de sensibilité du filtre bleu. Par contre, elles n'interviennent pratiquement pas dans la magnitude V (jaune); en effet, H_α se trouve à l'extrémité de l'aile rouge et H_β à l'extrémité de l'aile bleue de la courbe de sensibilité du photomètre pour cette couleur.

L'influence des raies sur l'indice B-V se réduit donc à la variation ΔB de la magnitude B.

C'est cette variation dont nous avons calculé une valeur maximum. (Cas d'étoiles naines de type A : maximum d'intensité des raies de Balmer.)

Principe de la méthode. — L'originalité de notre travail consiste en ce que nous avons mené nos mesures jusqu'à la discontinuité de Balmer incluse.

Nous n'avons utilisé la notion de largeur équivalente que pour les raies bien isolées : H_β, H_γ, H_δ. Au-delà de H_δ, nous avons reconstitué d'une façon continue le profil réel du spectre évalué en fraction du fond continu.

Le calcul des magnitudes est mené par la méthode que nous avons déjà utilisée à l'étude des excès de couleur ([2]). Soit, d'une façon générale, B_λ la brillance énergétique de la source lumineuse, R_λ la réponse du photomètre (filtre + cellule) pour la longueur d'onde λ.

L'indication donnée par le photomètre sera

$$\int_0^\infty R_\lambda B_\lambda \, d\lambda$$

et la magnitude sera proportionnelle au logarithme de cette quantité.

Si maintenant B_λ est relatif au fond continu seul et si I_λ est l'intensité dans la raie exprimée en fraction du fond continu, la variation de la magnitude due aux raies sera

$$\Delta B = -2,5 \log \frac{\int_0^\infty I_\lambda R_\lambda B_\lambda \, d\lambda}{\int_0^\infty R_\lambda B_\lambda \, d\lambda}.$$

Conduite des calculs. — La réponse du photomètre est celle qui a été publiée par Morgan ([3]).

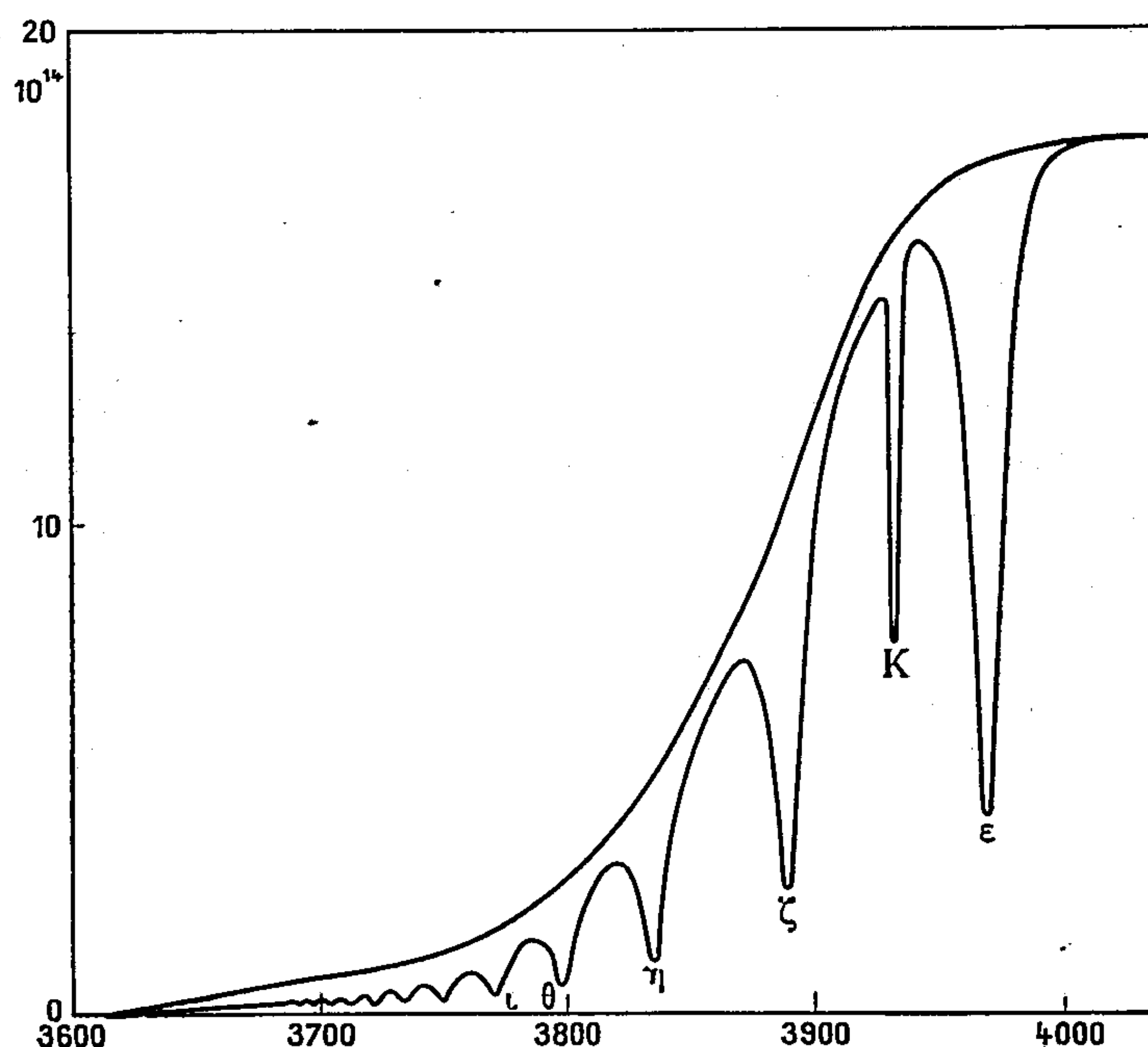
Les fonds continus sont calculés à partir des gradients déterminés par l'observation, avec le minimum d'hypothèses.

Dans la région $\lambda < 4\,000$ Å, où le fond cesse d'être visible sur les enregistrements, nous avons procédé par extrapolation du gradient relatif de l'étoile A par rapport à une étoile 0. (Pour l'étoile 0, le fond est parfaitement déterminé presque jusqu'à la discontinuité de Balmer.)

Nous disposons, pour mesurer l'intensité I_λ des raies, de spectres assez dispersés (50 A/mm) pris au prisme objectif.

Pour les raies bien isolées H_β, H_γ, H_δ nous avons tracé les profils et mesuré les largeurs équivalentes W par la méthode usuelle. L'intégrale $\int_0^\infty I_\lambda R_\lambda B_\lambda d\lambda$ se réduit alors à $WR_\lambda B_\lambda$, λ étant ici relatif au centre de la raie.

A partir de H_ε nous avons rétabli le profil du spectre de façon continue. L'intégration se fait graphiquement. La figure représente les deux courbes $R_\lambda B_\lambda$ relative au fond continu et $I_\lambda R_\lambda B_\lambda$ relative à l'ensemble fond + raies.



Résultats. — Nos mesures ont porté sur deux étoiles naines de type A : γ *Gem* (A 0) et α *Cep* (A 7).

Pour les raies H_β, H_γ, H_δ nous avons trouvé des largeurs équivalentes en très bon accord avec les résultats les plus récents (4). Nous trouvons en angströms :

	H_β.	H_γ.	H_δ.
γ *Gem*..................	14	13	13
α *Cep*.	15	16	14,5

Enfin voici la contribution de toutes les raies de Balmer (plus la raie K que nous n'avons pas éliminée) à la magnitude B

γ *Gem*.....................	$\Delta B = 0,082$
α *Cep*.....................	$\Delta B = 0,085$

On constate que même dans ces cas qui sont très favorables, la contribution n'atteint pas le 1/10e de magnitude.

Remarques complémentaires. — 1° La contribution des trois raies H_β, H_γ, H_δ à la magnitude B est sensiblement la moitié de la valeur totale ΔB. Cette remarque permet d'estimer ΔB pour des étoiles dont on connaît les largeurs des premières raies de Balmer, à condition que la distribution d'énergie du continu soit assez voisine de celle étudiée ici.

Par exemple pour les étoiles A3-A5 ayant les plus fortes raies de Balmer (W de 18 à 20 Å), on peut prévoir ΔB de l'ordre de 0,1 magnitude.

2° Pour les étoiles 0 et les premiers types B, la contribution est évidemment très faible. Puis elle croît régulièrement pour les différentes sous-classes B pour atteindre vers A 3 le maximum indiqué ci-dessus.

Au-delà de A 7, pour les étoiles F, les raies de Balmer diminuent d'intensité mais les raies H et K prennent la relève. ΔB doit diminuer assez lentement. L'incertitude sur le fond continu rend alors les mesures très difficiles.

3° Notons enfin que la discontinuité de Balmer ne joue qu'un rôle infime dans la magnitude B, contrairement à ce qu'on croit souvent : au maximum, de l'ordre du millième de magnitude.

(1) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 281.
(2) *Ann. Astroph.*, 19, 1956, p. 274.
(3) H. L. JOHNSON et W. W. MORGAN, *Ap. J.*, 114, 1951, p. 122.
(4) J. STOCK, *Ap. J.*, 123, 1956, p. 253.

ÉQUATIONS D'ÉTATS. — *Variation isotherme, en fonction de la pression, de l'entropie et des fonctions* U-TS *et* H-TS *de l'azote jusqu'à* 900 atm, *aux températures* 300, 400, 500, 600, 700, 800° C. Note (*) de MM. **JEAN SAUREL** et **ALFRED LECOCQ**, présentée par M. Eugène Darmois.

Nous avons récemment étudié (1) la variation isotherme, avec la pression, de l'énergie interne U et de l'enthalpie H de l'azote jusqu'à 900 atm, aux températures 300, 400, 500, 600, 700, 800° C. Nous avons, pour nos calculs, utilisé les résultats de l'étude expérimentale des relations d'état des gaz, aux pressions et températures élevées, effectuée au Laboratoire des Hautes Pressions (2).

La présente Note résume en premier lieu les résultats du calcul, par un

procédé analogue à celui utilisé en ([1]), de la variation isotherme d'entropie $S\text{-}S_1$, entre deux états du gaz où pression et densité sont respectivement (1 atm, $1/V_1$) et (P. atm, $1/V$). On a indiqué ([1]) les valeurs des coefficients B, C, D, des développements isothermes du facteur de compressibilité :

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots \tag{1}$$

Ces développements peuvent, dans le domaine considéré, être limités au terme en $1/V^3$. Le calcul de la variation isotherme d'entropie utilise la relation classique

$$S - S_1 = \int_{V_1}^{V} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dv \tag{2}$$

mise sous la forme

$$S - S_1 = [RLnV]_{V_1}^{V} - R\left[\frac{1}{V}\left(B + T\frac{dB}{dT}\right) + \frac{1}{V^2}\left(C + T\frac{dC}{dT}\right) + \frac{1}{3V^3}\left(D + T\frac{dD}{dT}\right)\right]_{V_1}^{V}. \tag{3}$$

Le tableau I donne les valeurs de $S - S_1$ obtenues.

TABLEAU I.

Entropie S (cal. mole^{-1}).

Atm. °C.....	300.	400.	500.	600.	700.	800.
1.........	0	0	0	0	0	0
10.........	— 4,585	— 4,582	— 4,580	— 4,577	— 4,577	— 4,576
40.........	— 7,369	— 7,356	— 7,349	— 7,345	— 7,339	— 7,337
70.........	— 8,508	— 8,487	— 8,475	— 8,465	— 8,459	— 8,455
100.........	— 9,243	— 9,214	— 9,196	— 9,183	— 9,175	— 9,169
200.........	— 10,70	— 10,65	— 10,61	— 10,59	— 10,57	— 10,56
300.........	— 11,57	— 11,50	— 11,45	— 11,42	— 11,40	— 11,39
400.........	— 12,19	— 12,11	— 12,05	— 12,02	— 11,99	— 11,97
500.........	— 12,68	— 12,58	— 12,52	— 12,48	— 12,45	— 12,43
600.........	— 13,08	— 12,97	— 12,91	— 12,86	— 12,83	— 12,80
700.........	— 13,42	— 13,30	— 13,23	— 13,18	— 13,15	— 13,11
800.........	–	— 13,59	— 13,52	— 13,46	— 13,42	— 13,39
900.........	–	— 13,85	— 13,77	— 13,71	— 13,67	— 13,64

Les tableaux II et III donnent les valeurs des variations des fonctions U—TS et H—TS.

Les valeurs de $S\text{-}S_1$ ainsi calculées aux diverses températures indiquées, sont en très bon accord, aux pressions 10, 40, 70, 100 atm, avec les valeurs des tables du N.B.S. (National Bureau of Standards) ([3]). Bien que la limitation du développement de la relation (1) au terme en $1/V^3$, ne permette pas, à 150° C, une représentation très satisfaisante du facteur de compressibilité ([1]) et ([2]), les valeurs données à 150° C, par une relation du type (3) sont en bon accord jusqu'à 600 atm avec les tables de l'Institut Van der Waals ([4]).

TABLEAU II.

U–TS (cal. mole⁻¹).

Atm. °C.....	300.	400.	500.	600.	700.	800.
1.........	0	0	0	0	0	0
10.........	2 622	3 080	3 538	3 994	4 452	4 909
40.........	4 201	4 935	5 667	6 401	7 132	7 866
70.........	4 838	5 683	6 527	7 370	8 215	9 059
100.........	5 243	6 159	7 075	7 989	8 904	9 826
200.........	6 029	7 084	8 138	9 191	10 242	11 298
300.........	6 484	7 222	8 759	9 893	11 028	12 162
400.........	6 805	8 003	9 198	10 391	11 584	12 775
500.........	7 051	8 297	9 538	10 776	12 015	13 251
600.........	7 252	8 535	9 815	11 091	12 366	13 639
700.........	7 421	8 737	10 050	11 354	12 664	13 962
800.........	–	8 912	10 252	11 583	12 922	14 245
900.........	–	9 067	10 432	11 790	13 149	14 505

La figure 1 représente les courbes (T, S) aux diverses pressions, les valeurs de l'entropie étant exprimées en prenant comme état de référence l'état standard (0° C, 1 atm).

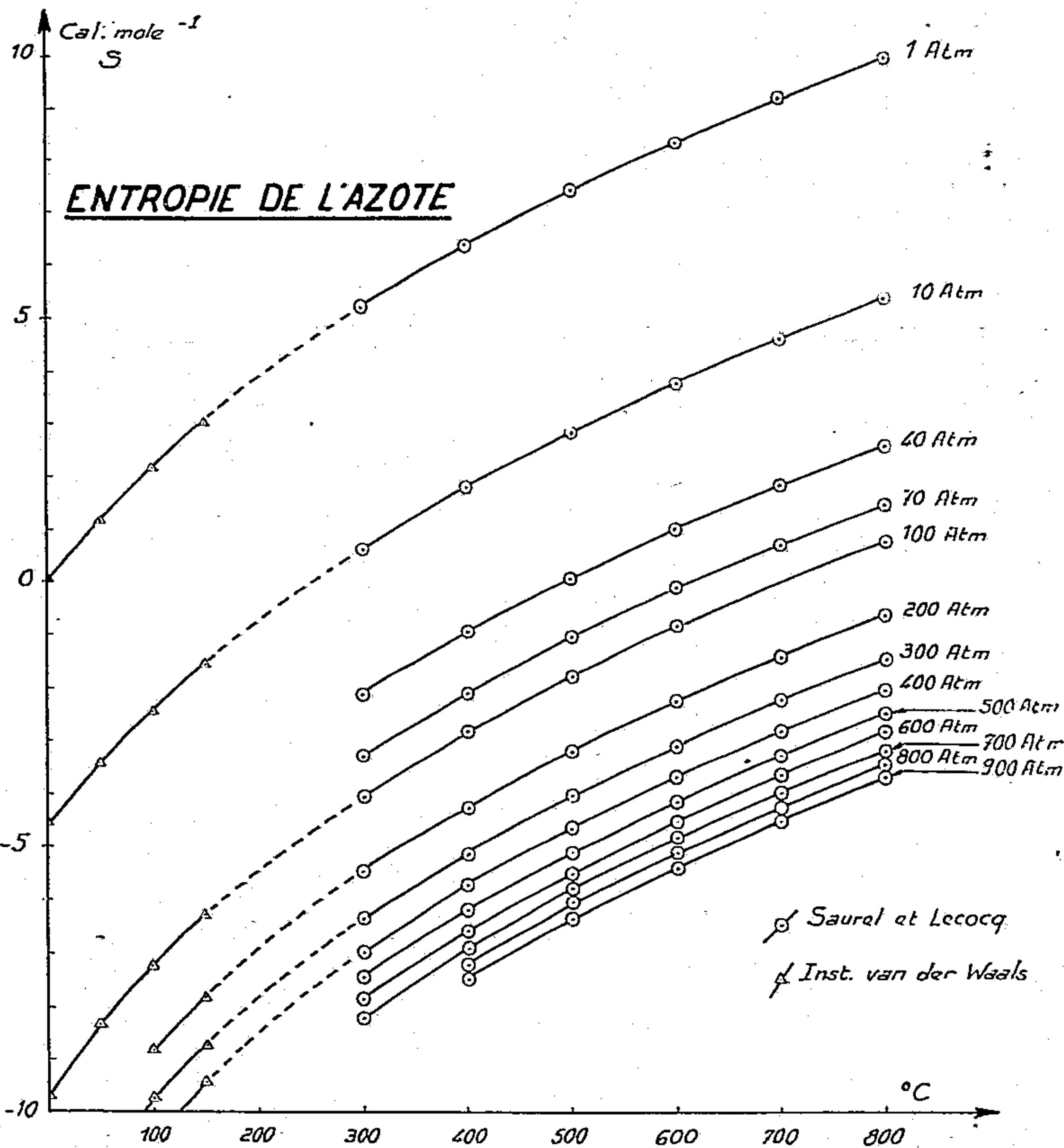


TABLEAU III.

H–TS (cal. mole^{-1}).

Atm. °C.....	300.	400.	500.	600.	700.	800.
1.........	0	0	0	0	0	0
10.........	2 627	3 085	3 543	4 000	4 458	4 916
40.........	4 221	4 957	3 693	6 428	7 160	7 894
70.........	4 874	5 723	6 572	7 417	8 264	9 109
100.........	5 296	6 219	7 139	8 057	8 975	9 892
200.........	6 140	7 206	8 269	9 328	10 384	11 444
300.........	6 659	7 811	8 958	10 101	11 242	12 382
400.........	7 046	8 260	9 467	10 670	11 870	13 069
500.........	7 361	8 623	9 878	11 127	12 374	13 618
600.........	7 631	8 933	10 227	11 514	12 798	14 080
700.........	7 871	9 206	10 532	11 849	13 169	14 482
800.........	–	9 452	10 807	12 151	13 499	14 840
900.........	–	9 677	11 057	12 431	13 799	15 165

(*) Séance du 19 mai 1958.

(1) J. SAUREL et A. LECOCQ, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2586.

(2) J. SAUREL, *Thèse*, Paris, 1958; *J. Rech. C. N. R. S.*, mars 1958.

(3) NATIONAL BUREAU OF STANDARDS, Washington, Circular, 564, 1955.

(4) A. MICHELS, R. J. LUNBECK et G.-J. WOLKERS, *Appl. Sc. Res.*, A, 3, 1952. p. 197.

ÉLECTRICITÉ. — *Mesure du taux de contre-émission d'un champ électrique bi-ionisé.* Note (*) de M. **TRAN AN NHAN**, présentée par M. Eugène Darmois.

Dans l'étude d'un champ électrique bi-ionisé (1) il est intéressant de connaître *le taux de contre-émission* : $m = k_1 \rho_1/k_2 \rho_2$, k_1 et k_2 étant les mobilités des ions primaires et secondaires, $\rho_1(x, y, z)$ et $\rho_2(x, y, z)$, leurs densités de charges en un point de l'espace.

Nous nous proposons de mesurer ce rapport à l'aide des sondes.

Premier cas. — Considérons d'abord le cas d'un cylindre et d'un fil coaxiaux, le cylindre est relié à la terre, le fil porté à une haute tension continue. Nous savons (1) que si la paroi interne du cylindre est couverte d'une couche d'isolant (couche de poussière dans les électrofiltres) nous nous trouvons en présence du phénomène de contre-émission : les ions incidents produits par effet couronne du fil vont se décharger sur le cylindre et provoquent à cause de l'isolant et par un processus maintenant connu, la libération d'ions secondaires de signe contraire qui se mettent en mouvement vers le fil sous l'influence du champ électrique cylindrique.

Pour mesurer le taux de contre-émission, nous nous servons de billes métalliques rigoureusement sphériques que nous laissons tomber d'une

hauteur suffisante le long d'une équipotentielle dans l'espace chargé, le cylindre étant disposé verticalement. Nous mesurons ensuite leurs charges limites : Q_M. On sait [2] que :

$$Q_M = 3Ea^2 \frac{\lambda - 1}{\lambda + 1},$$

avec

$$\lambda = \sqrt{\frac{k_1 \rho_1}{k_2 \rho_2}},$$

E, champ dans l'espace bi-ionisé, mesuré avec la sonde à incandescence ou avec la sonde froide;

a, rayon des billes.

Pour ce faire, nous employons un dispositif électrométrique, représenté par la figure 1, disposé en bas du cylindre pour recevoir la bille. H est

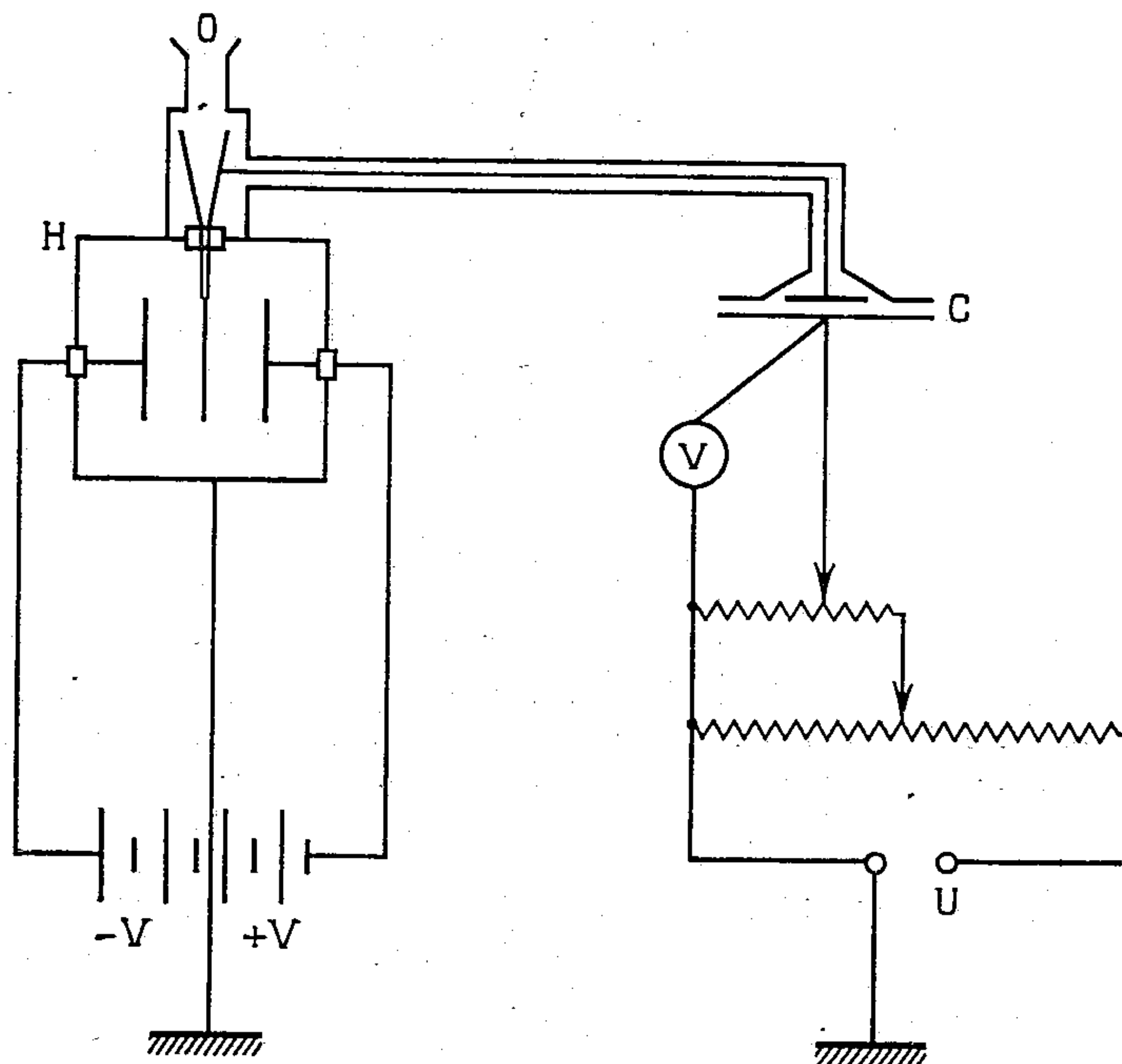


Fig. 1.

un électromètre de Hankel de très faible capacité (5 cm) constitué par un fil de platine très fin (10 μ de rayon) qui pend librement entre deux plateaux portés à des potentiels opposés [3]. Ce fil est relié à l'armature isolée d'un condensateur C par l'intermédiaire d'une canne blindée. Ce condensateur étalon, spécialement construit aux Laboratoires de Bellevue, a une capacité par influence de 4,762 ± 0,05 % cm.

Les charges limites Q_M étant obtenues, nous tirons :

$$\frac{k_1 \rho_1}{k_2 \rho_2} = \left(\frac{3Ea^2 - Q_M}{3Ea^2 + Q_M}\right)^2.$$

Ce résultat peut être vérifié par la formule tirée des équations générales du champ cylindrique bi-ionisé dans le cas où E est constant [4]

$$\frac{k_1\rho_1}{k_2\rho_2}=\frac{\dfrac{2\mathcal{J}}{k_2}+E^2}{\dfrac{2\mathcal{J}}{k_1}-E^2}=m.$$

Les expériences nous permettent de conclure que ce taux m est en général constant dans la quasi-totalité du champ cylindrique pour une tension V appliquée au fil coronisant.

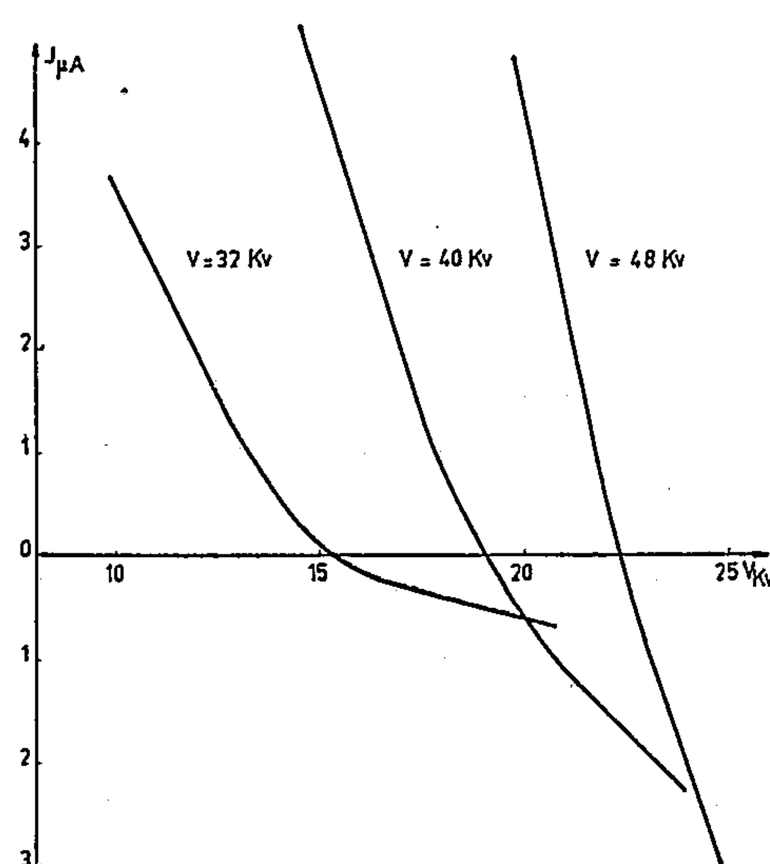


Fig. 2. — Courbes correspondantes à deux fils parallèles de 5/10e de millimètre de diamètre et de 135 cm de long à une distance de 30 cm l'un de l'autre. La sonde de même longueur que les fils a 25/100e de millimètre de diamètre et est placée dans ces mesures à égale distance des fils.

Deuxième cas. — Considérons maintenant *le cas de deux fils parallèles*, l'un relié à la terre et l'autre porté à un haut potentiel continu, par exemple négatif. Les deux fils émettent alors des ions de signe contraire et créent ainsi un champ bi-ionisé dans l'espace qui les sépare.

Installons une sonde cylindrique froide parallèle à ces deux fils et dans leur plan, à la distance d du fil haute tension. La courbe du courant de sonde présente deux parties rectilignes raccordées par une partie curviligne [4]. Les parties rectilignes ont pour expression :

$$I_1=-4\pi k_1\rho_1 Q,$$
$$I_2=-4\pi k_2\rho_2 Q,$$

I, courant d'ionisation et Q la charge de la sonde par unité de longueur. L'indice 1 correspond aux ions négatifs et 2 aux ions positifs.

Le rapport des pentes p_1 et p_2 des parties rectilignes nous donne le taux

de contre-émission,

$$\frac{k_1\rho_1}{k_2\rho_2}=\frac{p_1}{p_2}\qquad (p_1=-4\pi k_1\rho_1;\ p_2=-4\pi k_2\rho_2)\cdot$$

Dans ce cas $m = f(d)$.

(*) Séance du 19 mai 1958.

(1) M. PAUTHENIER, J. DUPUY et TRAN AN NHAN, *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 1394.

(2) M. PAUTHENIER, R. COCHET et J. DUPUY, *Comptes rendus*, **243**, 1956, p. 1606.

(3) M. PAUTHENIER et Mme MOREAU-HANOT, *J. Phys. Rad.*, décembre 1932.

(4) J. DUPUY, *Comptes rendus*, **244**, 1957, p. 1737.

(5) YOSHIO SATOH, *J. Inst. Elec. Eng. Japan*, août 1932.

ÉLECTRICITÉ. — *Une corrélation pour la bande interdite d'énergie dans les supraconducteurs.* Note (*) de M. **BRUCE BAILEY GOODMAN**, transmise par M. Louis Néel.

Il semble que les chaleurs spécifiques électroniques des supraconducteurs s'écartent d'une loi d'états correspondants, ce qui suggère qu'il y a une légère variation dans le rapport $\varepsilon_0(0)/kT_c$ pour les différents supraconducteurs, où $2\varepsilon_0(0)$ est la bande interdite dans les niveaux d'énergie des électrons. Les valeurs de $\varepsilon_0(0)/kT_c$ présentent une corrélation régulière avec T_c/θ_0, où θ_0 est la température de Debye à 0° K.

Comme dans le cas de la théorie de Gorter et Casimir, la récente théorie de la supraconductibilité de Bardeen, Cooper et Schrieffer (1) prévoit une loi d'états correspondants pour C_{es}, la chaleur spécifique électronique dans l'état supraconducteur :

$$\frac{C_{es}}{\gamma T_c}=f\left(\frac{T}{T_c}\right),$$

où γ est le coefficient de la chaleur spécifique électronique à l'état normal et T_c la température de transition. Cette théorie prévoit qu'il existe une bande interdite $2\varepsilon_0$ dans le spectre des niveaux électroniques; ε_0 varie de zéro, à T_c, jusqu'à $\varepsilon_0(0)=1,75\,kT_c$ au zéro absolu. Donc aux *très basses températures*, la chaleur spécifique peut s'exprimer par la loi limite

$$\frac{C_{es}}{\gamma T_c}=a\,e^{-b\frac{T_c}{T}}\qquad\text{avec}\qquad b=1,75.$$

Cependant dans la gamme de températures où la plupart des mesures de C_{es} ont été effectuées, $(T>0, 2T_c)C_{es}$ est une fonction assez compliquée de la température dont une simple fonction exponentielle avec $b=1,44$ est une bonne approximation.

Nous avons examiné les plus récentes mesures des chaleurs spécifiques et champs critiques des supraconducteurs. En fait, pour ces propriétés thermo-

dynamiques, nous avons trouvé des écarts à une loi d'états correspondants de quelques pourcent. En particulier, les valeurs expérimentales de b se situent entre 1,1 et 1,6 ([2]). Il est possible que cet effet soit dû à une variation du rapport $\varepsilon_0(0)/kT_c$ parmi les supraconducteurs, provenant des différences de leurs structures électroniques, de leurs spectres de phonons et de l'anisotropie de l'interaction électronphonon qui sont négligés par la théorie.

Il y a donc intérêt à préciser le rapport $\varepsilon_0(0)/kT_c$ pour les différents supraconducteurs. En principe on pourrait utiliser l'expression théorique de C_{es} pour calculer la valeur de $\varepsilon_0(T)$ pour chaque point expérimental. Mais ceci implique la connaissance de la *variation* de ε_0 avec T, laquelle pourrait ne pas être donnée exactement par la théorie. Ainsi, puisque C_{es} dépend non seulement de ε_0 mais aussi de $d\varepsilon_0/dT$, un tel procédé paraît peu sûr. Il semble que c'est seulement aux très basses températures, où $d\varepsilon_0/dT$ tend vers zéro, qu'on pourrait utiliser ce procédé pour calculer ε_0 à partir de C_{es}, et c'est précisément à ces très basses températures que les mesures sont les moins sûres.

Nous sommes donc conduits à envisager un autre moyen de déterminer $\varepsilon_0(0)/kT_c$, qui ne demande pas une connaissance des états thermiquement excités d'un supraconducteur. Selon la théorie de Bardeen et al. la différence d'énergie libre entre les deux états au zéro absolu peut s'écrire

$$\frac{H_0^2}{8\pi}=\frac{N(0)\,\varepsilon_0(0)^2}{2},$$

où N(0) est la densité des états électroniques à la surface de Fermi pour chaque orientation de spin et H_0 est le champ critique au zéro absolu. Étant donné que le coefficient γ, par unité de volume, peut s'exprimer par

$$\gamma=\frac{2}{3}\pi^2k^2N(0),$$

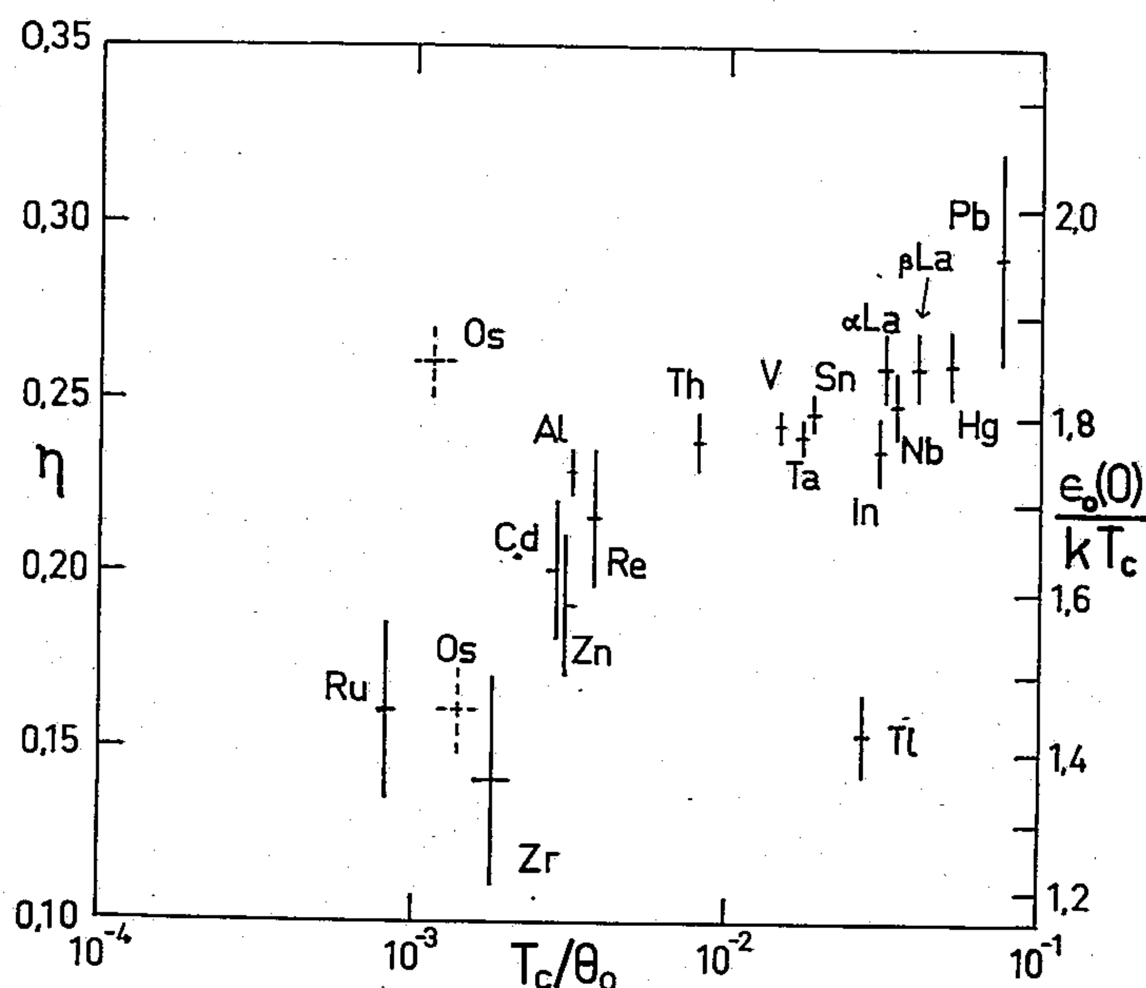
il en résulte que

$$\frac{\varepsilon_0(0)}{kT_c}=\frac{2\pi}{\sqrt{3}}\eta^{\frac{1}{2}}=3,628\,\eta^{\frac{1}{2}},\qquad \text{où}\quad \eta=\frac{H_0^2}{8\pi\gamma T_c^2}.$$

Selon la théorie de Gorter et Casimir $\eta=1/4$, tandis que Bardeen et al. trouvent pour cette constante 0,233. Il est donc possible de calculer $\varepsilon_0(0)/kT_c$ à partir des valeurs de γ, H_0 et T_c seulement. Des mesures de ces quantités existent pour environ 17 supraconducteurs et nous avons porté sur la figure 1 les valeurs déduites de η et $\varepsilon_0(0)/kT_c$ en fonction de T_c/θ_0, où θ_0 est la température de Debye du réseau à 0°K. Récemment, en effet, il a été suggéré ([3]) que si l'on cherche une corrélation empirique dans les propriétés des supraconducteurs, cette corrélation doit être une fonction du rapport T_c/θ_0.

Une présentation plus détaillée des sources de renseignements utilisés dans la figure 1 paraîtra prochainement, mais il convient d'en commenter ici certains aspects. Les renseignements pour les supraconducteurs ayant une basse tempé-

rature de transition ne sont pas aussi sûrs que pour les autres supraconducteurs, en partie à cause de la difficulté des mesures au-dessous de 1°K et surtout parce que quelques-uns de ces supraconducteurs n'ont pas été préparés dans un état suffisamment pur. En particulier, les deux points portés pour l'osmium correspondent à des mesures de H_0 et T_c sur différents échantillons.



Si l'on exclut le cas du thallium, il semble, d'après la figure 1, qu'il existe une certaine corrélation entre les valeurs de $\varepsilon_0(0)/kT_c$ et T_c/θ_0. Il est surprenant que les valeurs de $\varepsilon_0(0)/kT_c$ encadrent la valeur de Bardeen et al., ceci pourrait suggérer qu'il existe deux corrections à faire à la théorie jouant en sens opposés. La nécessité se fait sentir de mesures plus précises, spécialement sur les supraconducteurs de faible T_c. Des mesures de E_0 par d'autres méthodes, telles que l'atténuation des ultrasons ou des microondes pourrait apporter quelque lumière. Il serait intéressant d'étudier en particulier le thallium; pour ce corps, l'accord entre les mesures de H_c et la différence entre les chaleurs spécifiques, $C_N - C_S$, laisse peu de doute sur le fait qu'il constitue une exception à la corrélation empirique.

Il convient de remarquer que notre corrélation n'implique aucune variation de $\varepsilon_0(0)/kT_c$ avec la masse isotopique pour un supraconducteur donné, du moment que l'effet isotopique peut s'exprimer sous la forme $T_c/\theta_0 = \text{Cte}$.

(*) Séance du 19 mai 1958.

(1) J. Bardeen, L. N. Cooper et J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.*, 108, 1957, p. 1175.

(2) W. S. Corak, B. B. Goodman, C. B. Satterthwaite et A. Wexler, *Phys. Rev.*, 102, 1956, p. 656; W. S. Corak et C. B. Satterthwaite, *Phys. Rev.*, 102, 1956, p. 662;

B. B. GOODMAN, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2899; J. L. SNIDER et J. NICOL, *Phys. Rev.*, 105, 1957, p. 1242; CHIEN CHOU, DAVID WHITE et H. L. JOHNSTON, *Phys. Rev.*, 109, 1958, p. 788 et 797; A. BERMAN, M. W. ZEMANSKY et H. A. BOORSE, *Phys. Rev.*, 109, 1958, p. 70.
(3) D. PINES, *Phys. Rev.*, 109, 1958, p. 280.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble.*)

MAGNÉTISME. — *Reptation des cycles d'hystérésis dyssymétriques en fonction de l'amplitude de dyssymétrie.* Note (*) de M. **NGUYEN VAN DANG**, transmise par M. Louis Néel.

La reptation des cycles d'hystérésis d'un numéro d'ordre donné, décrits entre les champs limites $H_B = 0$ et $H_A = h$, d'abord négligeable quand h est inférieur à la moitié du champ coercitif H_c, passe par un maximum accentué pour une valeur de h voisine de H_c et devient très faible lorsque h atteint des valeurs deux à trois fois plus grandes que H_c.

Ainsi que nous l'avons rappelé dans une Note antérieure (1), lorsqu'on fait décrire à un échantillon ferromagnétique pris dans un état initial bien déter-

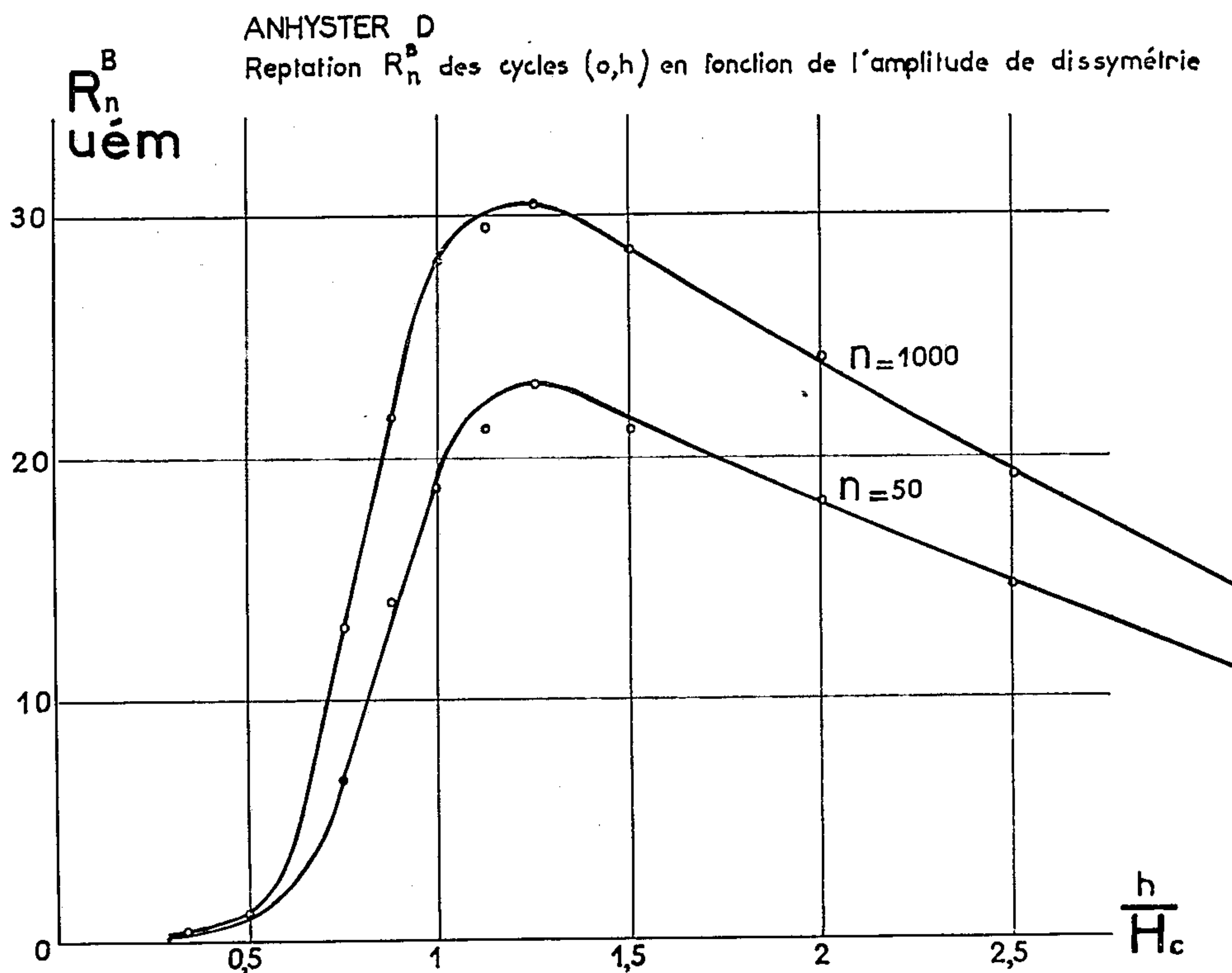


Fig. 1.

miné une série de cycles d'hystérésis successifs entre des champs magnétiques extrêmes H_B et H_A, on observe en général un déplacement d'ensemble de la

boucle d'hystérésis qui dépend du nombre n des cycles décrits, et auquel on a donné le nom de *reptation*. En désignant par J_{An} et J_{Bn} les valeurs des aimantations correspondant aux extrémités A_n et B_n du $n^{\text{ième}}$ cycle et en affectant le cycle initial de l'indice 1, nous avions posé

$$R_n^A = J_{An} - J_{A1}, \qquad R_n^B = J_{Bn} - J_{B1}.$$

Nous avions dans cette même Note étudié les variations de R_n^A et de R_n^B en fonction de n et interprété les résultats à l'aide de la théorie de L. Néel ([2]), ([3]).

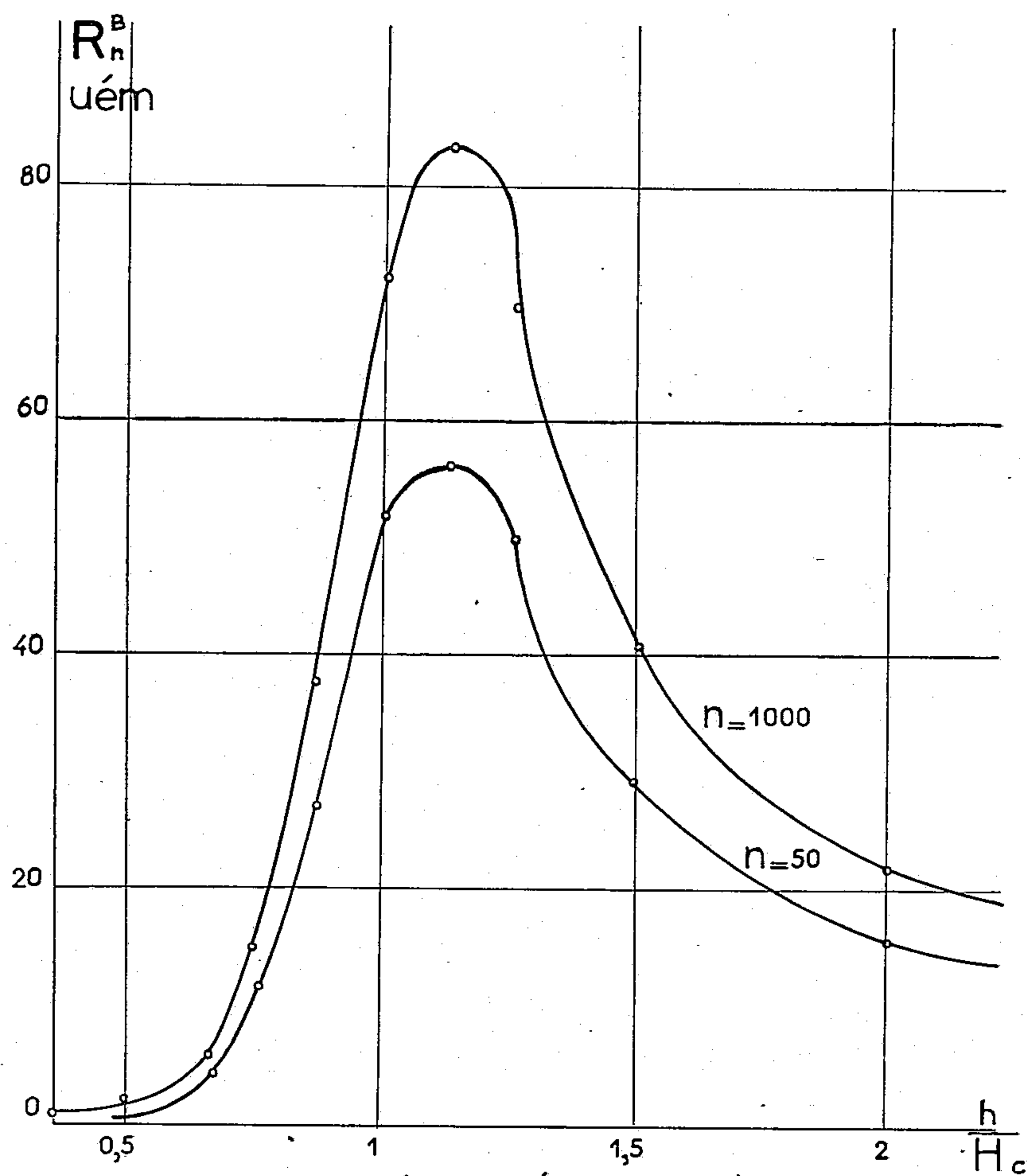


Fig. 2 FIL D'ACIER (H_c = 13,8 oe)

Reptation R_n^B des cycles (o, h) en fonction de l'amplitude de dissymétrie.

Nous donnons aujourd'hui les résultats obtenus en conservant à n une valeur fixe et en faisant varier H_A ou H_B. Les premiers résultats se rapportent à des échantillons désaimantés dans un champ magnétique alternatif lentement décroissant jusqu'à zéro, à partir d'une valeur élevée vis-à-vis du champ

coercitif H_c. On décrit ensuite une série de cycles entre les limites $H_A = h$ et $H_B = 0$. On porte, pour des valeurs données de n, les valeurs de R_n^B ou de R_n^A en fonction du champ réduit h/H_c. Les précautions nécessaires sont prises pour éliminer ou corriger les effets du traînage.

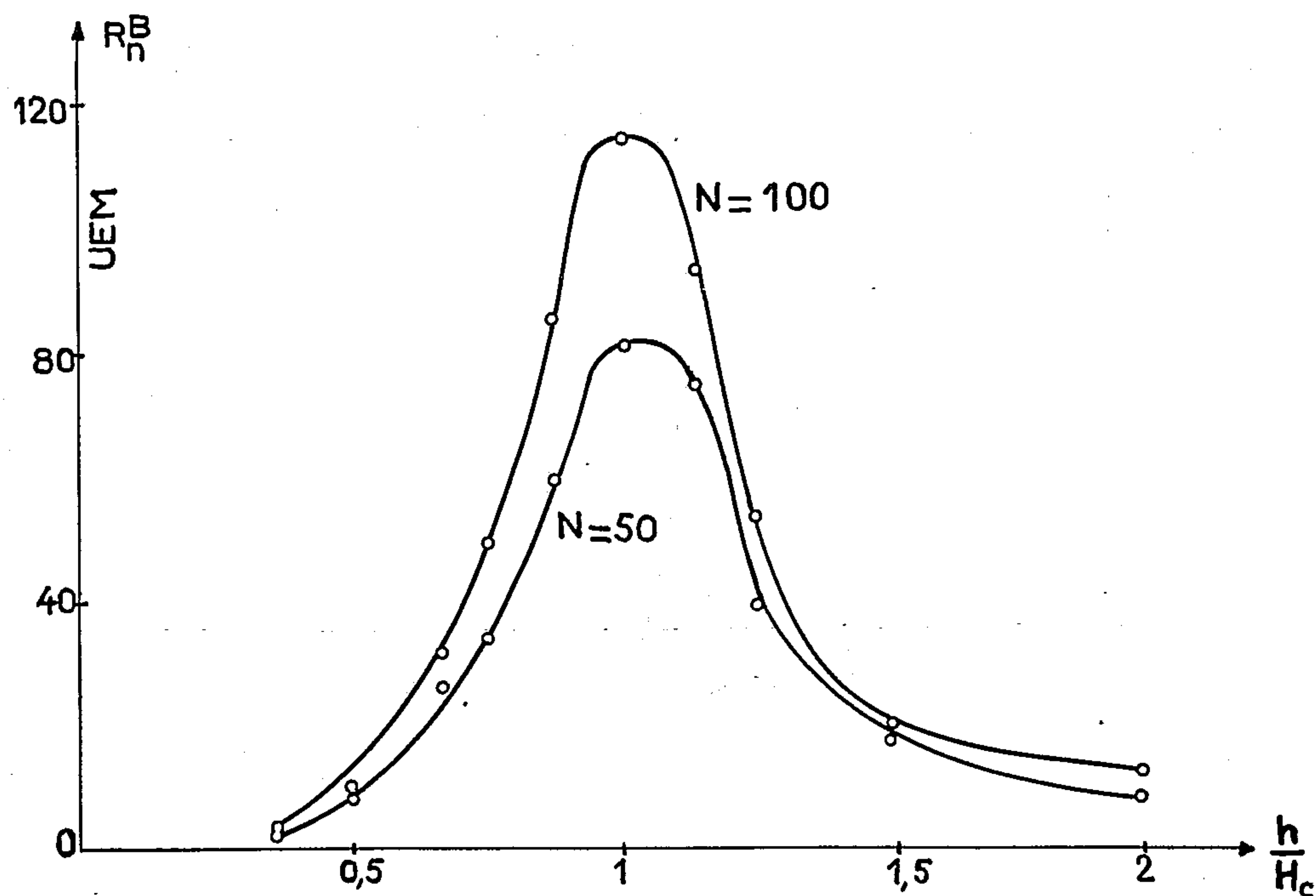


Fig. 3.

Les figures 1 et 2 donnent pour $n = 50$ et $n = 1000$ les valeurs de R_n^B pour un anhyster D($H_c = 5$ Oe) et un fil d'acier ($H_c = 13,8$ Oe). On obtient des courbes analogues pour R_n^A.

On peut aussi partir d'un état initial différent obtenu en superposant au champ alternatif décroissant de désaimantation un champ continu égal au champ coercitif H_c. On décrit ensuite des cycles entre les limites $H_A = -h$ et $H_B = +h$. La figure 3 donne les valeurs de R_n^B, pour $n = 50$ et $n = 100$, en fonction de h/H_c pour le même acier que plus haut.

Toutes ces courbes présentent la même allure générale : la reptation, négligeable lorsque h est inférieur à $H_c/2$, croît ensuite rapidement, passe par un maximum lorsque h est voisin de H_c, puis diminue et tend vers zéro pour les grandes valeurs de h. Ces résultats sont d'ailleurs en accord avec des observations de J. C. Barbier ([4]) faites sur un alnico ($H_c = 200$ Oe) au cours d'une étude du traînage de fluctuations et des observations de L. Lliboutry ([5]) sur un tore d'acier doux ($H_c = 1,7$ Oe) au cours desquelles ce dernier reconnut que la reptation passait par un maximum pour un champ h voisin du champ coercitif.

L'allure des courbes de variation de R_n^A et de R_n^B en fonction de h/H_c ressemble beaucoup à celle des courbes de variation de la susceptibilité irréversible. Or, d'après la théorie de L. Néel (3) les termes de reptation sont donnés par les expressions

$$R_n^A = S_{AB} x_n h_r, \quad R_n^B = S_{BA} x_n h_r,$$

où h_r est un champ quadratique moyen de reptation qui dépend de l'amplitude du cycle, x_n est un coefficient numérique qui ne dépend que de n et où S_{AB} et S_{BA} sont des susceptibilités irréversibles différentielles correspondant aux deux extrémités du cycle. Ces susceptibilités, sans être identiques à la susceptibilité irréversible différentielle classique (2), présentent certaines analogies avec elle : on s'explique ainsi le parallélisme entre les variations avec h des termes de reptation d'une part et de la susceptibilité irréversible d'autre part.

(*) Séance du 19 mai 1958.
(1) NGUYEN VAN DANG, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2357.
(2) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2441.
(3) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2668.
(4) *Ann. Phys.*, 9, 1954, p. 84.
(5) *Ann. Phys.*, 6, 1951, p. 731.

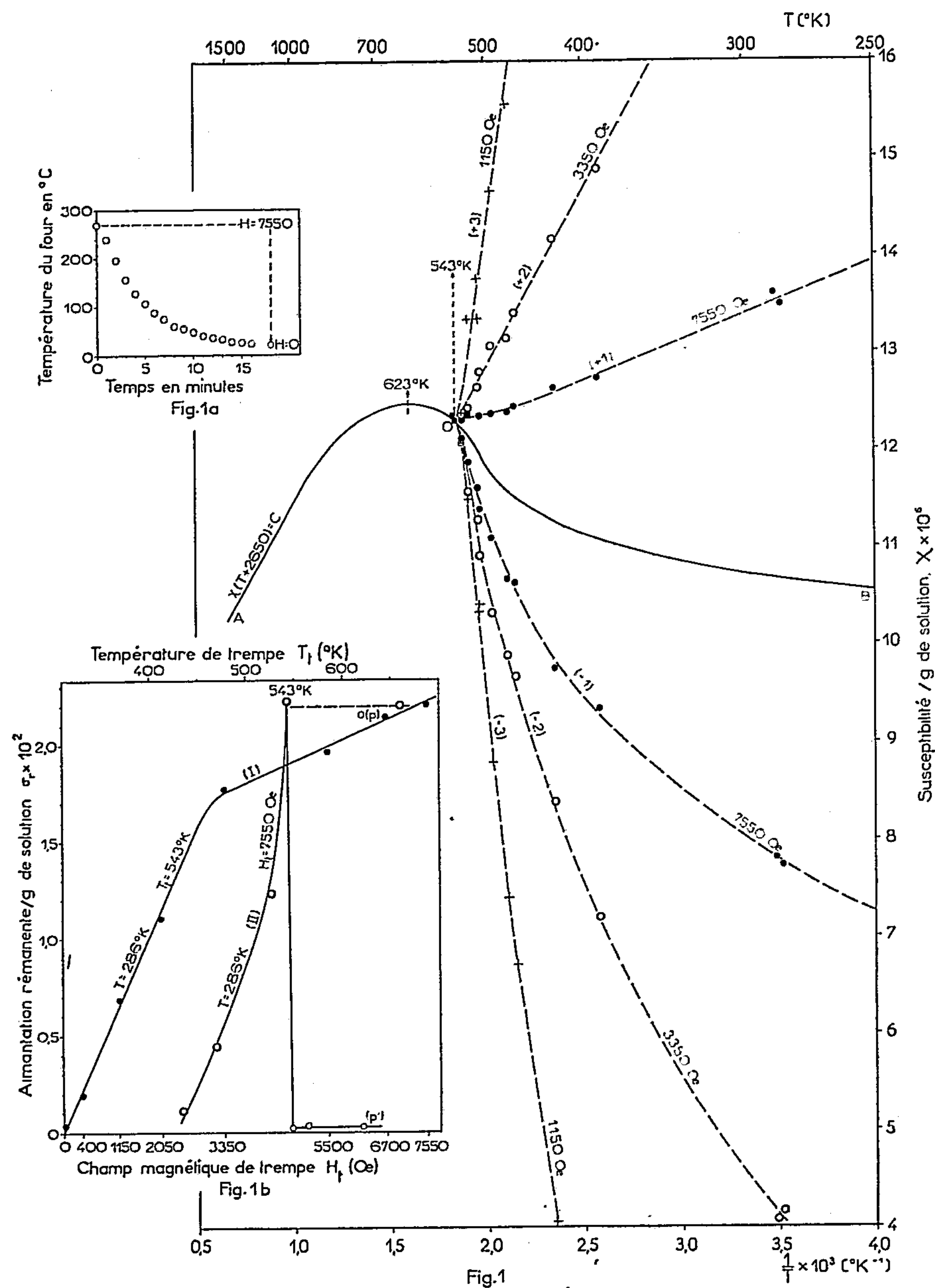
(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble.*)

MAGNÉTISME. — *Rémanence thermomagnétique reproductible dans l'oxyde de nickel et les alliages* Pd_3Mn_2 *et* CrSb. Note (*) de MM. **Nicolas Perakis, Jules Wucher, Giuseppe Parravano** et **Roger Wendling**, transmise par M. Gabriel Foëx.

Une rémanence thermomagnétique reproductible a été mise en évidence dans les antiferromagnétiques $Mg_{0,01}Ni_{0,99}O_{1,003}$, NiO, Pd_3Mn_2 et CrSb; apparaissant par refroidissement dans un champ magnétique, elle disparaît par recuit à la température de Néel; elle dépend à la fois du champ de trempe et de la température de trempe.

1. L'oxyde de nickel est cubique au-dessus de sa température de Néel, $T_c = 523°K$, rhomboédrique au-deseous (1). Sa susceptibilité, maximum autour de 645°K, peut être représentée au-dessus de 850°K par une relation $\chi(T + \Delta) = Cte$, avec $\Delta > 2\,000°K$, indépendamment des dimensions du cristal et en dépit d'actions thermiques (2) et thermomécaniques (3) considérables. Par contre, dans un large intervalle autour de T_c, ces actions, ainsi que les dimensions du cristal (4), peuvent grandement influencer le comportement magnétique de l'oxyde : anisotropies magnétiques par recuit sous contrainte dirigée, dans NiO (3); effets ferromagnétiques thermiques, reproductibles, dans NiO (Igaki; Uchida et Kondoh) (5) et NiO + Li_2O (6). Récemment, nous avons pu mettre en évidence une rémanence thermoma-

gnétique indéfiniment reproductible, apparaissant par refroidissement dans un champ magnétique, pour disparaître par recuit à la température de Néel.



Observé initialement dans la solution solide $Mg_{0,01}Ni_{0,99}O_{1,003}$, l'effet a été reproduit dans NiO pur ainsi que dans les alliages Pd_3Mn_2 et CrSb et précisé dans les deux cas analysés ci-dessous.

2. $Mg_{0,01}Ni_{0,99}O_{1,003}$, excès d'oxygène : 7.10^{-4} g O/g NiO en moyenne. —

Indépendante du champ (7 700-2 100 Oe; 84-1 525°K), sa susceptibilité est maximum autour de 623°K et se comporte au-dessus de 850°K comme celle de NiO pur (courbe AOB, *fig.* 1). Aux plus basses températures, elle varie beaucoup avec les traitements thermiques — jusqu'à 10 % à 286°K — qui, sans la faire dépendre du champ d'une manière caractérisée, rendent ses fluctuations nettement supérieures aux erreurs de mesure. Si l'on refroidit la solution depuis 543°K jusqu'à la température ordinaire dans un champ magnétique de 7 550 Oe (courbe de refroidissement : *fig.* 1_a), une rémanence apparaît, représentée dans le plan (1/T, χ) de la figure 1, pour trois valeurs du champ, respectivement dans le sens de la trempe et dans le sens opposé, par les courbes (+ 1), (+ 2), (+ 3) et (— 1), (— 2), (— 3). Elle disparaît vers 543°K, et l'on a tout au long de la courbe OB :

$$\chi = \frac{1}{2}(\chi_{+1} + \chi_{-1}) = \frac{1}{2}(\chi_{+2} + \chi_{-2}) = \ldots, \qquad \text{avec} \quad \sigma_r = \frac{1}{2}(\chi_{+} - \chi_{-}) \times \text{H}.$$

L'aimantation rémanente σ_r dépend à la fois du champ magnétique de trempe, H_t, et de la température de trempe, T_t (courbes I et II, *fig.* 1_b).

Ces courbes expriment la variation de σ_r — mesurée à 286° K, entre 7550 et 1150 Oe : tendance antiferromagnétique — en fonction (I) du *champ de trempe,* à température de trempe constante, 543°K; (II) de *la température de trempe,* à champ de trempe constant, 7550 Oe. Croissant avec le champ de trempe jusqu'à une certaine limite, non atteinte pour $H_t = 7550$ Oe, et s'annulant avec lui, la rémanence est bien thermomagnétique. La courbe (I) rappelle l'isotherme 20,4° K obtenue par de Haas et Schultz avec $CoCl_2$ (7). L'intervalle thermique efficace de trempe est ($\sim$425 — 543°K) $\simeq$ 120°, la rémanence disparaissant brusquement dans le voisinage immédiat de 543° K. Elle n'augmente pas si la trempe thermomagnétique est effectuée depuis une température supérieure à 543° K, 620°K par exemple (point p, *fig.* 1_b), mais elle disparaît si le champ est supprimé avant que la température $T_c = 543°$ K ait été atteinte (point p'). Celle-ci devrait être considérée comme la température de Néel de la solution, dont le maximum de susceptibilité est aussi déplacé d'une vingtaine de degrés par rapport à celui de NiO, où la rémanence semble disparaître vers 523° K. Une dissymétrie dans la distribution des vacances Ni^{2+} — exprimant l'excès d'oxygène de la solution — et des ions Ni^{3+} qu'elles induisent pourrait peut-être rendre compte de la rémanence observée.

3. Pd_3Mn_2. — Antiferromagnétique à l'état désordonné, avec un maximum de susceptibilité vers 590°K (inédit), l'alliage passe à un état à surstructure (8) dont le maximum de susceptibilité est vers 470°K. Dans cet état, l'alliage acquiert par trempe thermomagnétique une rémanence σ_r qui s'annule vers $T_c = 590$°K (*fig.* 2), à la température même du maximum de susceptibilité de l'état désordonné, recouvré par chauffage vers 800°K. Les isothermes I et II de la figure 3 ont même allure et signification que celles de la figure 1 *b*,

pour l'alliage, l'intervalle thermique de trempe étant deux fois plus étendu et la remanence cinquante fois plus forte. Par contre, dans l'alliage CrSb

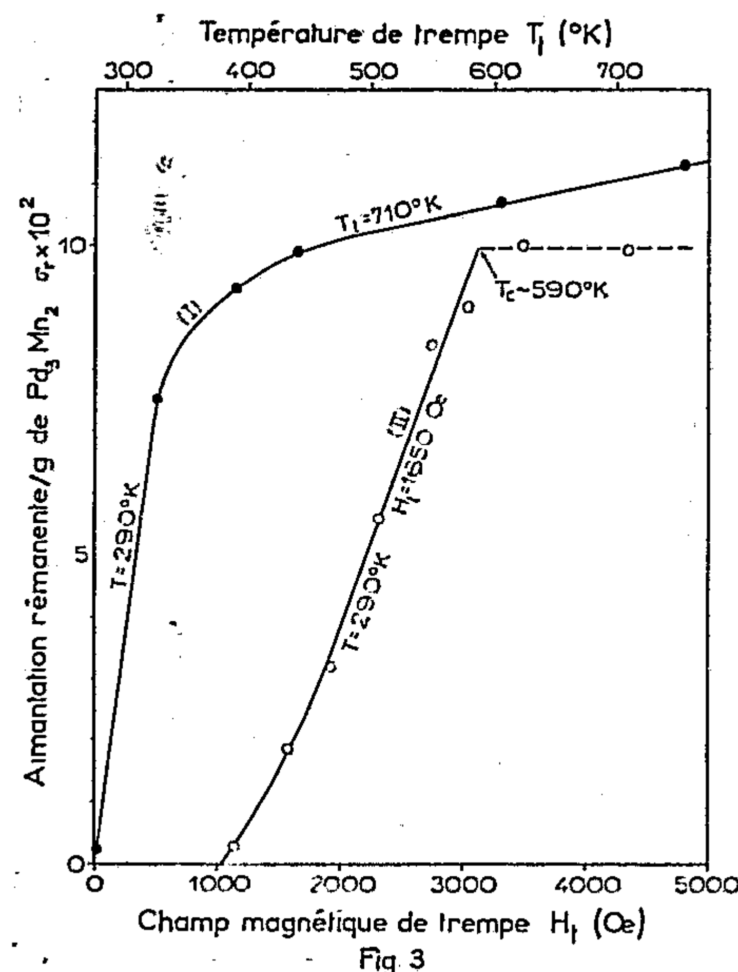


Fig 3

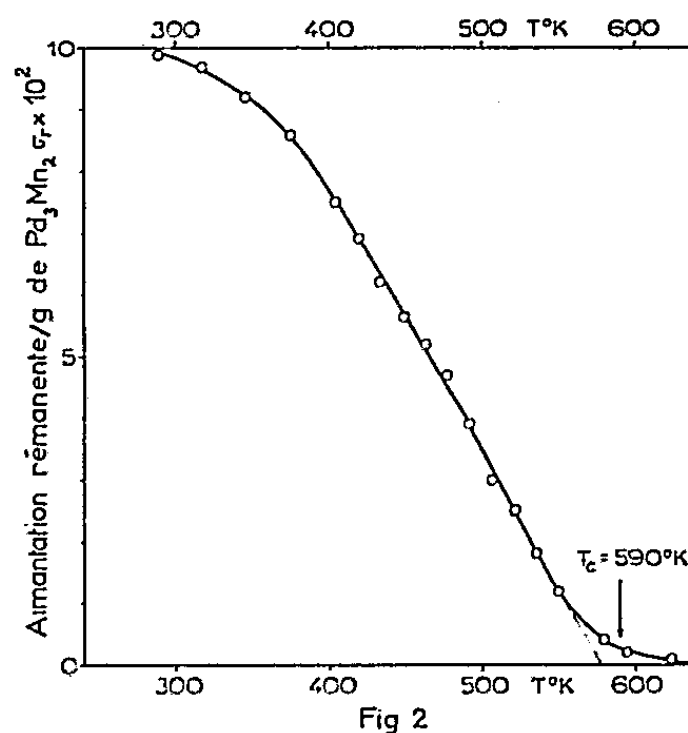


Fig 2

(maximum de χ vers 740°K), elle est dix fois plus faible que dans la solution, l'intervalle efficace de trempe étant 500-700°K.

(*) Séance du 19 mai 1958.

(1) J. S. Smart et S. Greenwald, *Phys. Rev.*, 82, 1951, p. 113.

(2) N. Perakis, J. Wucher, G. Parravano et Mlle A. Serres, (sous presse.)

(3) J. R. Singer, *Phys. Rev.*, 104, 1956, p. 929.

(4) J. T. Richardson et W. O. Milligan, *Phys. Rev.*, 102, 1956, p. 1289.

(5) Y. Shimomura, M. Kojima et S. Saito, *J. Phys. Soc. Japan*, 2, 1956, p. 1136.

(6) N. Perakis, Mlle A. Serres, G. Parravano et J. Wucher, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1275.

(7) W. J. de Haas et B. H. Schultz, *J. Phys.*, 10, 1939, 7; *voir* aussi H. Forestier, *Comptes rendus*, 183, 1926, p. 787; 201, 1935, p. 45.

(8) G. Grube et O. Winckler, *Zeits. für Elektrochemie*, 42, 1936, p. 815.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Étalonnage de la bande de vibration-rotation de* HCl_{35} *et* HCl_{37} *à* 1,76 μ. Note (*) de MM. **Claude Haeusler** et **Pierre Barchewitz**, présentée par M. Eugène Darmois,

Étalonnage des raies de la bande de vibration-rotation correspondant à la transition vibrationnelle $v = 0 \rightarrow 2$ de HCl_{35} et HCl_{37}. Détermination des constantes vibrationnelles ω_0, $\omega_0 x_0$ et ω_e pour chacune de ces molécules.

On a étudié la structure fine de la bande de vibration-rotation correspondant à la transition vibrationnelle $v = 0 \rightarrow 2$ de HCl_{35} et HCl_{37} située vers 1,76 μ au moyen d'un spectrographe du type classique équipé avec un réseau à 600 traits/mm, dont le pouvoir séparateur dans cette région était de 0,2 cm^{-1} environ. La position des raies d'absorption a été comparée au spectre cannelé, servant de repère de longueurs d'onde [1], obtenu au moyen d'un étalon de Pérot-Fabry fonctionnant dans le visible. L'étalon de Pérot-Fabry est constitué par deux lames de quartz, semi-métallisées à l'argent amélioré, distantes de 1 mm environ et se trouvant dans une enceinte calorifugée à $\pm 2/10°$ C, ceci afin de supprimer tout déplacement du spectre cannelé. Cet étalon est éclairé par un faisceau de lumière blanche parallèle provenant d'une lampe au zirconium. Le faisceau émergent est concentré sur la partie inférieure de la fente d'entrée du spectrographe. La lumière dispersée qui sort de la partie supérieure de la fente de sortie est détectée au moyen d'un photomultiplicateur. Le rayonnement infrarouge provenant d'un filament de Nernst, qui a traversé le gaz à étudier, est concentré sur la partie centrale de la fente d'entrée. Un dispositif permet de remplacer le filament de Nernst par une lampe à vapeur de mercure, de sorte que le faisceau émis suit exactement le trajet du faisceau provenant du filament de Nernst. Dans les deux cas, une cellule photorésistante au PbS sert de détecteur. Un enregistreur à double plume permet d'obtenir simultanément, d'une part, le spectre cannelé et le spectre de vibration-rotation, d'autre part, le spectre cannelé et les raies d'émission de la lampe à vapeur de mercure.

Le principe de la méthode d'étalonnage est le suivant : on enregistre le spectre de vibration-rotation à 1,76 μ et le spectre cannelé, ces spectres étant obtenus respectivement dans le premier et le troisième ordre du réseau. Ensuite on enregistre ce même spectre cannelé et les raies d'émission visible de la lampe à vapeur de mercure également dans le troisième ordre du réseau, cet enregistrement permet d'attribuer à chaque frange du spectre cannelé une fréquence calculée à partir des fréquences des raies d'émission du mercure. On enregistre pour finir le spectre cannelé, une partie du spectre de vibration-rotation et les raies d'émission du mercure. Ce qui permet de repérer le système de franges du premier enregistrement par rapport au système de franges du deuxième enregistrement. Pour mesurer les fréquences des raies de vibration-rotation, il suffit alors de comparer le spectre cannelé et le spectre de vibration-rotation du premier enregistrement. Notons que les franges d'interférence servent uniquement de repères dans cette méthode d'étalonnage; les fréquences des raies de vibration-rotation étant mesurées par rapport aux fréquences des raies d'émission visible de la lampe à vapeur de mercure.

Les résultats indiqués dans le tableau suivant sont exprimés en nombre

d'onde rapporté au vide. La précision des mesures est de l'ordre de $\pm$ 0,05 cm^{-1}.

	Branche R.		Branche P.	
J.	HCl_{35} cm^{-1}.	HCl_{37} cm^{-1}.	HCl_{35} cm^{-1}.	HCl_{37} cm^{-1}.
0	5 687,57	5 683,51	–	–
1	5 705,97	5 701,91	5 646,93	5 642,91
2	5 723,17	5 719,06	5 624,89	5 620,90
3	5 739,15	5 735,04	5 601,62	5 597,69
4	5 753,86	5 749,70	5 577,14	5 573,26
5	5 767,33	5 763,15	5 551,63	5 547,72
6	5 779,48	5 775,25	–	–
7	5 790,35	5 786,15	–	–

Ces résultats ont permis de déterminer le centre $\nu_0^{[1]}$ de la bande du premier harmonique de HCl_{35} et HCl_{37}. En utilisant ces valeurs et celles de $\nu_0^{[2]}$ déterminées par Thomson ([2]) pour les bandes fondamentales, on a pu calculer les constantes ω_0, $\omega_0 x_0$ et ω_e qui interviennent dans l'expression ([3]) :

$$\nu_0^{[\nu]} = \omega_0 \nu - \omega_0 x_0 \nu^2$$

avec $\omega_0 = \omega_e - \omega_e x_e$ et l'approximation $\omega_0 x_0 = \omega_e x_e$

	$\nu_0^{[2]}$ cm^{-1}.	ω_0 cm^{-1}.	$\omega_0 x_0$ cm^{-1}	ω_e cm^{-1}.
HCl_{35}	5 667,84	2 938,10	52,09	2 990,19
HCl_{37}	5 663,82	2 935,87	51,98	2 987,85

(*) Séance du 19 mai 1958.

([1]) A. E. Douglas et D. Sharma, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 448; E. K. Plyler, L. R. Blaine et W. S. Connor, *J. Opt. Soc. Amer.*, 45, 1955, p. 102.

([2]) I. M. Mills, H. W. Thomson et R. L. William, *Proc. Roy. Soc.*, 218, 1953, p. 29.

([3]) Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure I.*

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Spectre Raman du sulfate de glycocolle* $(CH_2NH_2CO_2H)_3SO_4H_2$ *à température ordinaire.* Note (*) de Mlle **Lucienne Taurel**, M. **Claude Delain** et Mlle **Chantal Guérin**, transmise par M. Louis Néel.

Nous avons étudié en lumière polarisée le spectre Raman d'un monocristal de sulfate de glycocolle approximativement taillé suivant les axes OX, OY, OZ de l'ellipsoïde des indices. Dans ce qui suit, OX correspond à $n = 1,59$, OY à $n = 1,49$, OZ à $n = 1,56$. OY représente l'axe binaire de ce cristal monoclinique.

Nous indiquons ci-dessous les fréquences observées (en cm^{-1}) et leurs tableaux d'intensité correspondants, ou, quand nous n'avons pu obtenir ce tableau, le

type des fréquences (S, symétrique par rapport à l'axe binaire; A, antisymétrique par rapport à l'axe binaire).

1° *Basses fréquences.*

$$45\begin{vmatrix} 0 & 0 & f \\ 0 & 0 & 0 \\ f & 0 & 0 \end{vmatrix} \qquad 64\ \text{large}\begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & F \\ 0 & F & 0 \end{vmatrix} \qquad 73\begin{vmatrix} 0 & F & 0 \\ F & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{vmatrix}$$

$$100\begin{vmatrix} F & F & F \\ F & F & F \\ F & F & F \end{vmatrix} \qquad 128\,S \qquad 131\,? \qquad 170\,A \qquad 207\,S+A \qquad 330\,?$$

2° *Moyennes fréquences.*

$$450\begin{vmatrix} 0 & f & 0 \\ f & 0 & F \\ 0 & F & 0 \end{vmatrix} \qquad 463\begin{vmatrix} m & 0 & f \\ 0 & f & 0 \\ f & 0 & f \end{vmatrix} \qquad 500\begin{vmatrix} 0 & 0 & m \\ 0 & 0 & 0 \\ m & 0 & F \end{vmatrix} \qquad 578\,S+A \qquad 615\,?$$

$$623\begin{vmatrix} 0 & m & 0 \\ m & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{vmatrix} \qquad 664\begin{vmatrix} f & 0 & 0 \\ 0 & m & 0 \\ 0 & 0 & m \end{vmatrix} \qquad 870\begin{vmatrix} F & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & m \end{vmatrix} \qquad 890\ \text{diffusé}\begin{vmatrix} F & 0 & 0 \\ 0 & m & 0 \\ 0 & 0 & m \end{vmatrix}$$

$$917\begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & f & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \qquad 976\begin{vmatrix} F & 0 & 0 \\ 0 & F & 0 \\ 0 & 0 & F \end{vmatrix} \qquad 1\,009\ \text{ff} \qquad 1\,037\ \text{ff}$$

$$1\,042\begin{vmatrix} F & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \qquad 1\,110\,S+A \qquad 1\,305 \pm 10\,S+A \qquad 1\,377\begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & f & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

$$1\,405\begin{vmatrix} m & 0 & F \\ 0 & m & 0 \\ F & 0 & F \end{vmatrix} \qquad 1\,435\begin{vmatrix} m & 0 & m \\ 0 & m & 0 \\ m & 0 & m \end{vmatrix} \qquad 1\,478\begin{vmatrix} f & 0 & f \\ 0 & 0 & 0 \\ f & 0 & 0 \end{vmatrix} \qquad 1\,603\begin{vmatrix} F & 0 & f \\ 0 & f & 0 \\ f & 0 & 0 \end{vmatrix} \qquad 1\,678\,S$$

3° *Grandes fréquences.*

$$2\,959\begin{vmatrix} F & 0 & 0 \\ 0 & F & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \qquad 2\,983\begin{vmatrix} F & 0 & 0 \\ 0 & F & 0 \\ 0 & 0 & F \end{vmatrix} \qquad 3\,012 \pm 7\begin{vmatrix} F & 0 & m \\ 0 & F & m \\ m & m & 0 \end{vmatrix}$$

$$3\,019\begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & F \\ 0 & F & 0 \end{vmatrix} \qquad 3\,160 \pm 90\begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & f & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

La maille élémentaire du cristal [1] contient deux molécules de sulfate de glycocolle, symétriques l'une de l'autre par rapport à l'axe binaire.

Au-dessus de 50°C, le cristal possède un plan de symétrie perpendiculaire à l'axe binaire. Deux groupements glycocolles d'une même molécule de sulfate de glycine sont symétriques l'un de l'autre par rapport à ce plan. Le troisième groupement glycocolle ainsi que l'ion SO_4^{--} admettent ce plan comme plan de symétrie.

Au-dessous de 50°C, le cristal perd son plan de symétrie et devient ferroélectrique.

Il est possible de montrer, à partir des résultats qui viennent d'être indiqués, que les ions SO_4^{--} conservent, à température ordinaire, un plan de symétrie. On peut en effet établir le tableau de filiation suivant, entre les fréquences de l'ion SO_4^{--} tétraédrique et celles qu'on observe expérimentalement.

Ion SO_4^{--}. à symétrie tétraédrique.			Fréquences expérimentales attribuables à l'ion SO_4^{--}.
451	Type E	↗ A............	450
		↘ S............	463
613	Type F	↗ S............	615?
		→ A............	623
		↘ S............	664
981	Type S	→ S............	976
1104	Type F	↗ S............	1110 (S et A)
		→ A............	
		↘ S............	?

Les deux tableaux d'intensité relatifs aux fréquences expérimentales 450 et 463 cm^{-1} s'accordent très bien avec ceux que la théorie permet de prévoir ([2]) lorsqu'on fait l'hypothèse que le tenseur dérivé des polarisabilités est peu modifié par l'abaissement de symétrie de l'ion, et que celui-ci conserve un plan de symétrie.

Il en résulte que les ions SO_4^{--} ne peuvent être porteurs d'un moment électrique important parallèle à l'axe binaire. La ferroélectricité du cristal doit donc être attribuée aux groupements glycocolle.

(*) Séance du 19 mai 1958.

([1]) S. Hoshino, T. Mitsui, F. Jona et R. Pepinsky, *Phys. Rev.*, 107, 1957, p. 1255.

([2]) L. Couture, *Ann. Phys.*, 12, 1947, p. 5.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Système intégrodifférentiel du problème de collision comprenant quatre nucléons. Cas de l'état de spin total* 2. Note (*) de MM. **Philip Burke** et **William Laskar**, transmise par M. Francis Perrin.

La collision de deux groupes de particules (12, 34) ou (1, 324) ou (2, 413) est étudiée en supposant, en plus d'une interaction coulombienne répulsive entre les particules 2 et 4, la même interaction centrale entre chaque paire de particules. La fonction propre traduit la structure en groupes de résonance (J. A. Wheeler) du système considéré. Les résultats qui suivent sont relatifs à $S = 2$.

Les particules sont notées 1, 2, 3, 4 et celles notées (1, 3) d'une part et (2, 4) d'autre part sont de même nature.

H_{ij} est un opérateur d'Heisenberg qui permute les coordonnées d'espace et de spin pour i et j. P_{ij} est du type H_{ij}.

M_{ij} est un opérateur de Majorana qui permute seulement les coordonnées d'espace pour i et j.

B_{ij} est un opérateur de Bartlett qui permute seulement les coordonnées de spin pour i et j.

Le potentiel d'interaction pour une paire (i, j), peut alors s'écrire

$$(1)\qquad V_{ij} = (w + mM_{ij} + bB_{ij} + hH_{ij})V_{ij}(r_{ij}) + \varepsilon_{ij}V^{C}_{ij}(r_{ij}),$$

avec

$$r_{ij} = |\vec{r}_j - \vec{r}_i|,$$

$$\varepsilon_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{si } (i, j) = (2, 4) \text{ ou } (4, 2), \\ 0 & \text{dans tous les autres cas;} \end{cases}$$

$$w + m + b + h = 1; \qquad w + m - b - h = x; \qquad w - m + b - h = y;$$

x est le rapport des interactions singlet (parité +) et triplet (parité +);

y est le rapport des interactions triplet (parité —) et triplet (parité +).

Les constantes incluses dans l'équation (1) peuvent être déterminées de manière à satisfaire aux résultats expérimentaux relatifs à l'énergie de liaison du deutéron et aux collisions nucléon-nucléons à basse énergie.

$\sigma_S(ijfk)$ représente la fonction de spin S du groupe $(ijfk)$, $\chi(ij)$ est la fonction des coordonnées d'espace pour le groupe de deux particules i et j.

$\varphi(fjk)$ et $\eta(kif)$ sont les fonctions d'espace pour les groupes de trois particules.

Ces fonctions sont choisies de manière à rester invariantes au cours d'une permutation circulaire de leurs arguments et à vérifier les équations

$$\int \chi(ij)\left\{-\frac{\hbar^2}{M}\nabla^2_{ij} + V_{ij} - E_{ij}\right\}\chi(ij)\,d(ij) = 0,$$

$$\int \Phi(fjk)\left\{-\frac{\hbar^2}{M}\nabla^2_{fj} - \frac{3\hbar^2}{4M}\nabla^2_{fj-k} + \varepsilon_{jk}V^{C}_{jk} + xV_{fk} + \frac{1}{4}(3+x)[V_{jf} + V_{jk}] - E_{fjk}\right\}\Phi(fjk)\,d\tau(fjk) = 0,$$

Φ pouvant être φ ou η.

$F_S(ij, fk)$, $G_S(i, fjk)$ et $H_S(j, kif)$ sont les fonctions qui décrivent les collisions élastiques et inélastiques des groupes correspondant à leurs arguments pour l'état du spin total S.

La structure en groupe de résonance de J. A. Wheeler du système considéré et le principe d'exclusion de Pauli sont alors inclus dans l'expression générale de la fonction propre de l'hamiltonien :

$$\begin{aligned}\psi_S(1234) = {} & (1 - P_{13})\,\chi(12)\,\chi(34)\,F_S(12, 34)\,\sigma_S(12, 34) \\ & + (1 - P_{13})\,\varphi(324)\,G_S(1, 324)\,\sigma_S(1, 324) \\ & + (1 - P_{24})\,\eta(413)\,H_S(2, 413)\,\sigma_S(2, 413).\end{aligned}$$

On ne considère que les états fondamentaux des groupes, par exemple spin 1/2 pour (324) et (413) et spin 1 pour (12) ou (34). Le spin total S des quatre particules est la somme vectorielle des spins des deux groupes (12) + (34) ou (1) + (324), ou (2) + (413), et S est un bon nombre quantique.

Comme on le montrera par ailleurs au cours d'une publication plus détaillée, la méthode variationnelle permet de déduire de ce qui précède, une équation intégrodifférentielle pour l'état de spin total 2 et un système intégrodifférentiel de trois équations couplées pour chacun des états singulets et triplets.

Nous donnons dans ce qui suit les résultats concernant l'état quintet. Dans ce présent cas, les groupes de nombre impair de particules ayant le spin 1/2 ne donnent aucune contribution et les groupes de deux particules qui ne font intervenir que la fonction F_2 sont les seuls à intervenir ici. On est alors conduit, après sommation sur les spins et après intégration sur les variables internes de chaque groupe, à une seule équation intégrodifférentielle qui peut s'écrire sous la forme classique ([1]).

$$\left[\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_r^2 + E(d)\right] F_2(\vec{r}) = U(r) F_2(\vec{r}) + \int \{ Q(\vec{r}, \vec{r}') + [P(\vec{r}, \vec{r}') + \mathcal{E} N(\vec{r}, \vec{r}')] + T(\vec{r}, \vec{r}') \} F_2(\vec{r}')\, d\vec{r}',$$

où

$$\vec{r} = \frac{1}{2}[\vec{r}_1 + \vec{r}_2 - \vec{r}_3 - \vec{r}_4], \qquad \vec{r}' = \frac{1}{2}[\vec{r}_2 - \vec{r}_1 + \vec{r}_3 - \vec{r}_4], \qquad \vec{s} = \frac{1}{2}[\vec{r}_2 - \vec{r}_1 - \vec{r}_3 + \vec{r}_4],$$

$$\mathcal{T} = -\frac{\hbar^2}{M}\nabla_{12}^2 - \frac{\hbar^2}{M}\nabla_{34}^2 - \frac{\hbar^2}{2M}\nabla_{12,34}^2 \qquad \mathcal{E} = 2E_d + E(d);$$

$$U(r) = \int \chi^2(12)\chi^2(34)\{V_{24}^c + y[V_{13} + V_{24}] + (w + b)[V_{14} + V_{23}]\}\, d(\overrightarrow{12})\, d(\overrightarrow{34}),$$

$$Q(\vec{r}, \vec{r}') = (2)^3 (w + b + 2m + 2h)\chi(12)\chi(34)[V_{24} + V_{13}]\chi(14)\chi(23)\, d\vec{s},$$

$$P(\vec{r}, \vec{r}') = (2)^3 \int \{\chi(12)\chi(34) y [V_{12} + V_{34} + V_{14} + V_{23}]\chi(14)\chi(23) - \mathcal{T}[\chi(12)\chi(34)\chi(14)\chi(23)]\}\, d\vec{s},$$

$$N(\vec{r}, \vec{r}') = (2)^3 \int \chi(12)\chi(34)\chi(14)\chi(23)\, d\vec{s},$$

$$T(\vec{r}, \vec{r}') = -(2)^3 \int \chi(12)\chi(34) V_{24}^c \chi(14)\chi(23)\, d\vec{s}.$$

L'intégration sur les variables angulaires est effectuée suivant la méthode classique en posant

$$K(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_l \frac{2l+1}{4\pi r r'} k_l(r, r') P_l(\cos\theta),$$

$$F_2(\vec{r}) = \sum_l \frac{1}{r} f_l(r) P_l(\cos\Theta),$$

où $k(\vec{r}, \vec{r}')$ est l'un quelconque des noyaux Q, P, N, T, explicités ci-dessus;

θ est l'angle des vecteurs $\vec{r}$ et $\vec{r'}$; Θ est l'angle de diffusion dans le système du centre de gravité.

On obtient

$$\frac{d_2 f_l(r)}{dr^2}+\left[k^2-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]f_l(r)=\frac{2M}{\hbar^2}U(r)f_l(r)+\frac{2M}{\hbar^2}\int_0^\infty \Sigma k_l(\vec{r},\vec{r'})f_l(r')\,dr',$$

avec

$$k^2=\frac{2ME(d)}{\hbar^2}.$$

De cette équation nous devons trouver une solution telle que

$$f_l(0)=0 \quad \text{et} \quad [f_l(r)_{r\to\infty}\sim\sin\left(kr-\frac{1}{2}l\pi-n\log 2kr+\arg\Gamma(l+1+in)+\delta_l\right),$$

avec

$$n=\frac{Ml^2}{\hbar^2 k}.$$

L'équation radiale ainsi déduite et les conditions aux limites ci-dessus permettent alors d'aborder la partie numérique du problème.

(*) Séance du 19 mai 1958.

(1) N. F. MOTT et H. S. W. MASSEY, *The theory of atomic collisions*, Oxford, 1933; R. A. BUCKINGHAM et H. S. W. MASSEY, *Proc. Roy. Soc.*, A 179, 1941, p. 123; R. A. BUCKINGHAM, S. J. HUBBARD et H. S. W. MASSEY, *Proc. Roy. Soc.*, A 211, 1952, p. 183; A. H. DE BORDE et H. S. W. MASSEY, *Proc. Phys. Soc.*, A 68, 1955, p. 769; J. A. WHEELER, *Phys. Rev.*, 52, 1937, p. 1083.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Corrélation angulaire des neutrons émis lors de la réaction* ^{9}Be, $(n, 2n)$ ^{8}Be. Note (*) de MM. **BÉCHIR TORKI, KLAUS WINTER** et **ERNST RÉMY**, transmise par M. Francis Perrin.

On a mesuré la corrélation angulaire des neutrons d'énergie supérieure à 500 keV émis lors de la réaction ^{9}Be $(n, 2n)$ ^{8}Be. La corrélation maximum est obtenue à 60° et elle est de 20 %.

L'étude des réactions à trois particules, telle que la réaction $(n, 2n)$, fournit une information supplémentaire sur le mécanisme des réactions (1) : la corrélation entre les directions d'émission des deux particules.

Dans le cas de la réaction ^{9}Be $(n, 2n)$ ^{8}Be, un mécanisme « d'arrachement » est favorisé par la structure du noyau cible qui peut être considéré comme un neutron très peu lié dans le potentiel moyen des deux particules α préformées (2). Par conséquent, il y a possibilité d'une interaction directe du neutron incident avec un neutron individuel du noyau cible, sans

formation d'un noyau composé. Ainsi, les deux neutrons seraient émis de préférence dans la même direction.

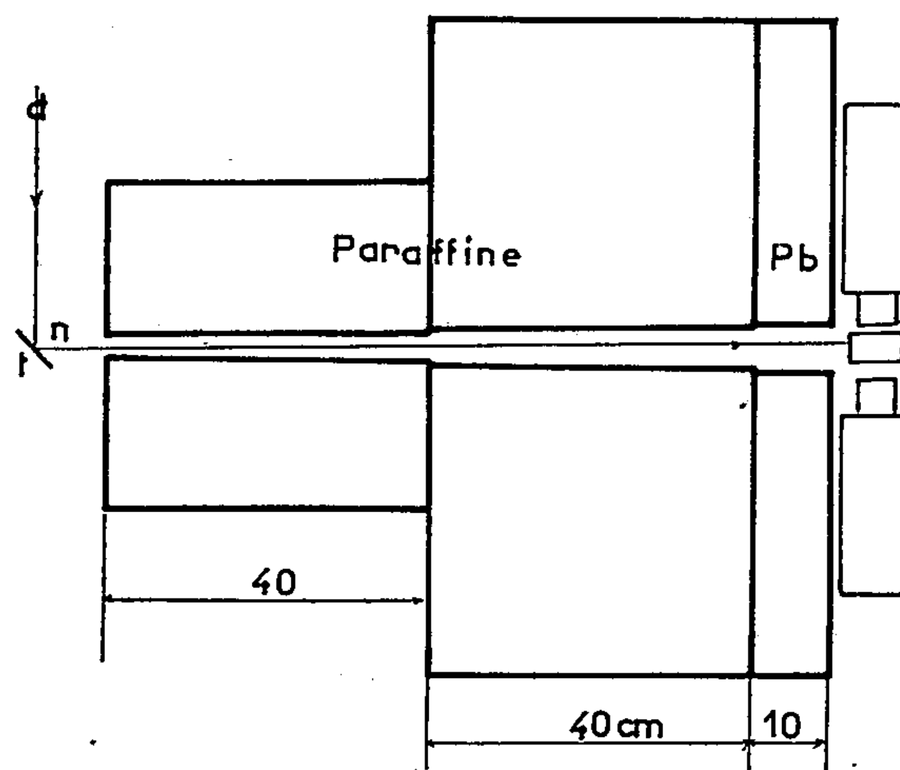


Fig. 1. — Dispositif de collimation.

L'expérience a été faite en utilisant un faisceau cylindrique de neutrons de 14 MeV tombant sur une cible cylindrique de béryllium (*fig.* 1). Les deux

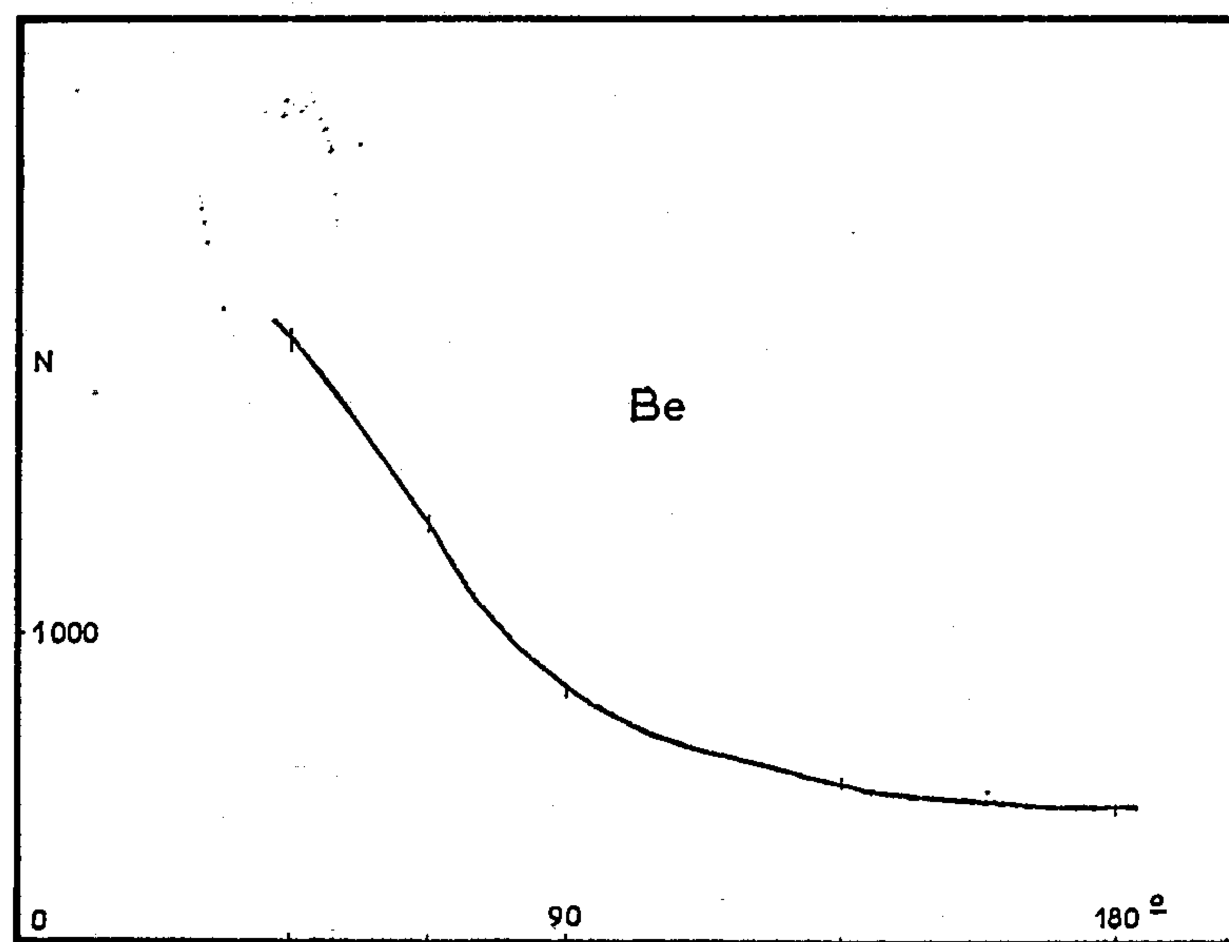


Fig. 2. — Nombre de coïncidences en fonction de l'angle que font les compteurs pour le béryllium.

neutrons émis lors de la réaction ^{9}Be (n, 2 n) ^{8}Be sont détectés dans un plan perpendiculaire au faisceau incident par deux compteurs à scintillations (plastiques). Les impulsions fournies par ces derniers sont envoyées

dans un dispositif de coïncidence rapide ([3]) ayant une résolution de 3 mμs.

On a mesuré le nombre de coïncidences, pour tous les neutrons émergents d'énergie supérieure à 500 keV, en fonction de l'angle que font les deux

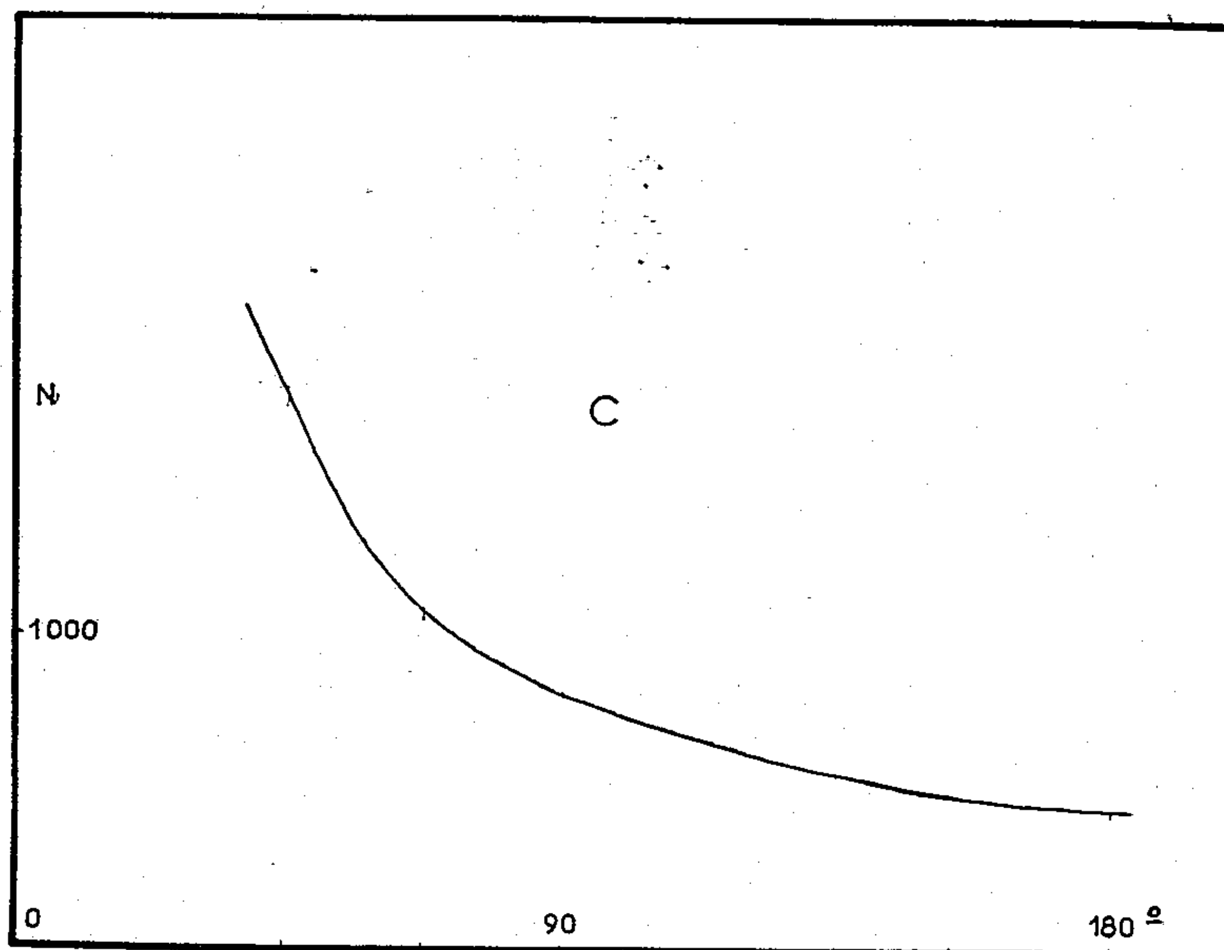


Fig. 3. — Nombre de coïncidences en fonction de l'angle que font les compteurs pour le carbone.

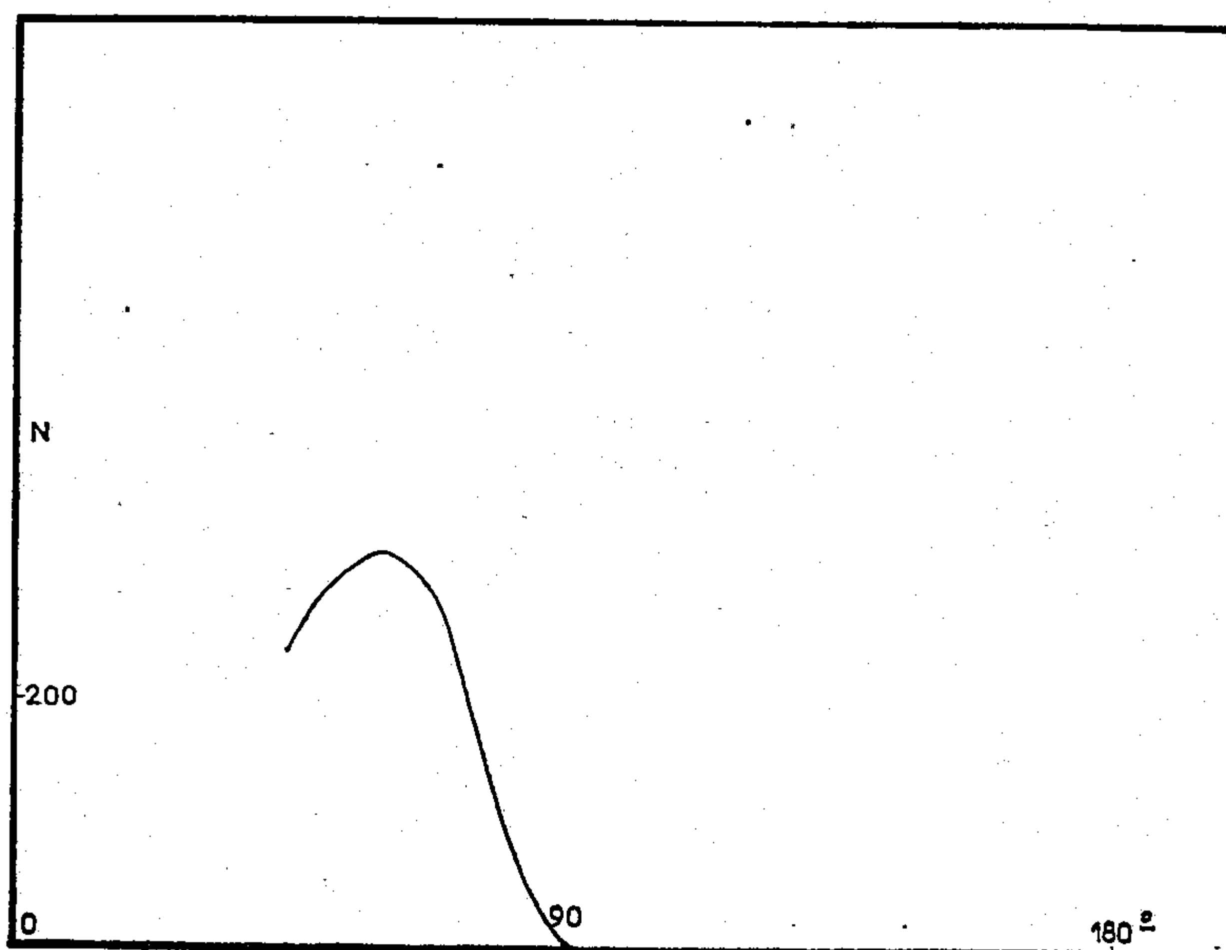


Fig. 4. — Courbe de corrélation.

compteurs (45, 67,5, 90, 135 et 180°) pour un même nombre de particules α de la réaction T (*d*, *n*) ^{4}He qui fournit les neutrons incidents. Le résultat est représenté par la figure 2.

En plus de l'effet de corrélation angulaire étudié, il y a possibilité de diffusion des neutrons d'un scintillateur dans l'autre. C'est pourquoi nous avons répété les mêmes mesures avec une cible de carbone pour laquelle la réaction (*n*, 2 *n*) est interdite en dessous de 14,1 MeV et qui donne un spectre de neutrons diffusés identiques à celui du bérylium ([4]). La figure 3 montre le résultat obtenu.

C'est la différence entre les deux courbes du bérylium et du carbone, normalisées pour la valeur obtenue à 180°, qui met en évidence la corrélation angulaire des deux neutrons émis dans la réaction ^{9}Be (*n*, 2 *n*) ^{8}Be. Le résultat est représenté sur la figure 4. La corrélation maximum est obtenue à 60° et elle est de 20 %.

(*) Séance du 19 mai 1958.

([1]) *Summary of the International Conference on Neutron interactions with nuclei held at Columbia University*, 9-13 septembre 1957, CU 172, AT 30-1 GEN-72.

([2]) R. R. Haefner, *Rev. Mod. Phys.*, 23, 1951, p. 228.

([3]) E. Rémy et K. Winter, *J. Phys. Rad.*, 18, 1957, p. 112 A.

([4]) J. Garg, B. Torki et K. Winter, mesures non publiées.

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE. — *Sur une nouvelle méthode de polarisation nucléaire dans les fluides adsorbés sur les charbons. Extension aux solides et en particulier aux substances organiques irradiées.* Note de MM. **Edmond Erb**, **Jean-Loup Motchane** et **Jean Uebersfeld**, présentée par M. Francis Perrin.

La méthode d'accroissement de la polarisation nucléaire des fluides absorbés sur un charbon, décrite dans une précédente Note ([1]) est étendue aux corps solides, notamment aux substances organiques irradiées. L'effet Overhauser est observé dans les solides paramagnétiques dont la raie est rétrécie par échange.

1. Dans une précédente Note ([1]), nous avons montré qu'il était possible d'augmenter la polarisation nucléaire dans un liquide ou un gaz adsorbé sur un charbon en excitant la raie de résonance électronique. Les expériences avaient été effectuées avec un charbon dont la demi-largeur de raie était de 5 gauss et le facteur de multiplication semblait reproduire la courbe de dispersion paramagnétique.

De nouvelles expériences faites avec des charbons dont la demi-largeur de raie variait de 2 à 6 gauss ont indiqué que l'accroissement de polarisation nucléaire du proton dans le fluide adsorbé est maximum dans tous les cas, lorsque les fréquences électroniques et nucléaires sont choisies de manière que le champ de résonance nucléaire diffère du champ de résonance électronique $\delta H = \pm 5$ gauss (à 10 % près).

Ces résultats confirment la suggestion d'Abragam ([2]) que la nouvelle théorie d'Abragam et Proctor sur la polarisation nucléaire dans les solides ([3])

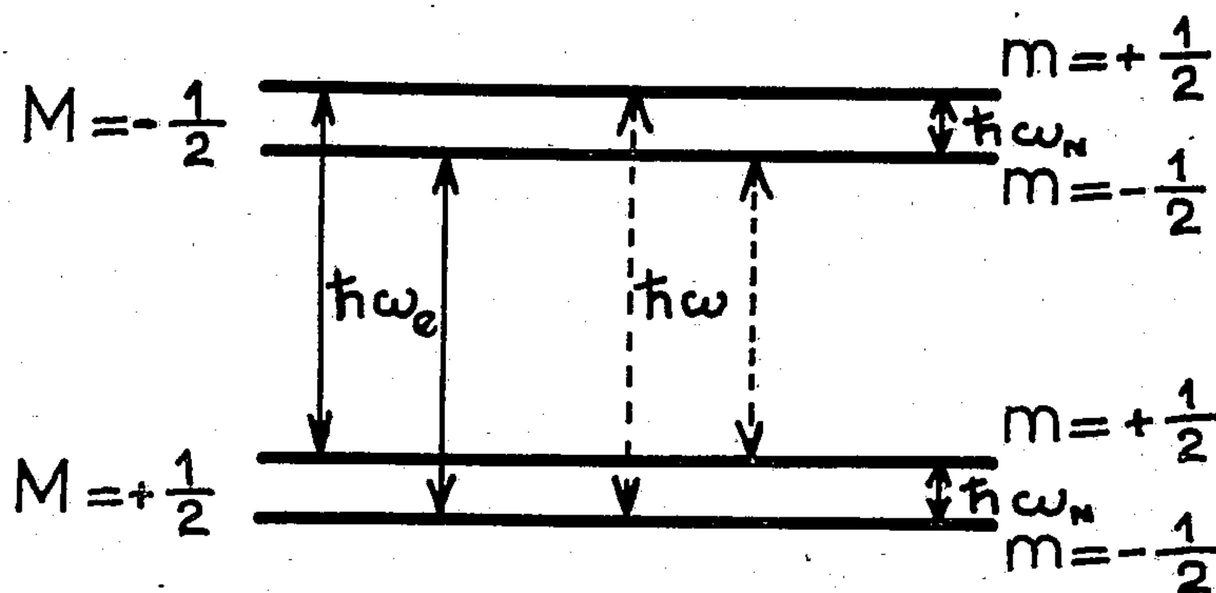
doit s'appliquer à ces nouveaux phénomènes, et infirme l'interprétation précédemment proposée [1].

La valeur de 5 gauss trouvée dans le cas du proton correspond en effet à la valeur déduite de la formule théorique $H_0 \pm \delta H = (\omega \pm \omega_N)/\gamma_e$, où ω est la pulsation du champ hyperfréquence appliqué, γ_e le rapport gyromagnétique de l'électron, H_0 le champ de résonance correspondant à $\omega (H_0 = \omega/\gamma_e)$ et ω_N la pulsation de résonance nucléaire dans le champ H_0.

On obtient encore $\delta H = H_0 \gamma_N/\gamma_e$, où γ_N est le rapport gyromagnétique du noyau.

Il y a effectivement accroissement de la polarisation nucléaire et de l'absorption lorsque la résonance nucléaire est observée dans un champ $H_b = H_0 + \delta H$. La pulsation ω du champ hyperfréquence appliqué est alors égale à $\omega_{eb} - \omega_{Nb}$, où ω_{eb} et ω_{Nb} sont respectivement les pulsations électroniques et nucléaires dans le champ H_b.

De même il y a accroissement de la polarisation nucléaire avec inversion des populations, lorsque la résonance nucléaire est observée dans le champ $H_a = H_0 - \delta H$. Dans ce cas la pulsation ω est égale à $\omega_{ea} + \omega_{Na}$, ω_{ea} et ω_{Na} désignant les pulsations de résonance électronique et nucléaire dans le champ H_a.



Niveaux Énergétiques d'un spin électronique 1/2 et d'un spin nucléaire 1/2 dans un champ magnétique. Les flèches pointillées indiquent les transitions interdites.

En résumé, on provoque un accroissement de population nucléaire sans inversion de population en appliquant un champ hyperfréquence dont la fréquence est celle de la transition interdite $\Delta M = \Delta m = \varepsilon (\varepsilon = \pm 1)$ tandis que l'accroissement de polarisation nucléaire s'accompagne d'inversion de population si la fréquence correspond à la transition interdite $\Delta M = -\Delta m = \varepsilon$. M et m sont les nombres quantiques magnétiques électroniques et nucléaires (*figure*.)

L'augmentation de polarisation nucléaire qu'on peut attendre de la méthode est égale à γ_e/γ_N^{1}; c'est un accroissement considérable : 660 dans le cas du

proton. De plus rien ne s'oppose théoriquement à l'emploi de la méthode dans les solides ([3]).

2. *Études des fluides adsorbés et gelés et des solides irradiés.* — Effectivement deux séries d'expériences ont été faites sur des substances solides. Les premières ont consisté à observer la résonance nucléaire du proton dans les fluides hydrogénés adsorbés sur un charbon après les avoir fait passer par refroidissement à l'état solide.

La raie de résonance nucléaire prend alors l'allure d'une raie de solide (largeur beaucoup plus grande) mais le phénomène de polarisation garde les mêmes caractéristiques.

La deuxième série d'expériences a été faite en utilisant des substances organiques irradiées par les rayons γ du cobalt 60 (dose 5.10^6 roentgens) ([4]). On a choisi une substance cristallisée, le glycocolle, et une substance amorphe, le « plexiglas », dans lesquels l'irradiation donne naissance à des centres paramagnétiques ([5]). La résonance du proton dans ces deux substances est observée. L'effet de polarisation nucléaire précédemment décrit, apparaît toutefois de manière peu intense (augmentation de la polarisation d'un facteur 2). La valeur de δH est difficile à déterminer à cause de la structure hyperfine du spectre de résonance magnétique électronique de ces deux substances mais reste de l'ordre de quelques gauss.

3. *Effet Overhauser dans les solides paramagnétiques dont la raie de résonance est rétrécie par échange. Charbons à raie étroite et radical diphénylpicrylhydrazil* (DPPH). — Nous n'avons pu observer le nouvel effet de polarisation dans les liquides et les gaz adsorbés sur un charbon, lorsque la raie de résonance paramagnétique électronique de ce dernier a une demi-largeur inférieure à 1 gauss.

Mais alors on observe un accroissement de polarisation nucléaire dû à l'effet Overhauser. Le même effet Overhauser a été obtenu sur le proton du DPPH solide. Ces deux résultats nous conduisent à penser que c'est le processus d'échange qui rend possible dans les deux cas l'effet Overhauser, car les charbons à raie étroite et le DPPH ont leur raie rétrécie par échange. La polarisation nucléaire augmente mais sans inversion de population.

Dans les expériences rapportées ici, les facteurs d'accroissement de la polarisation nucléaire variaient entre 2 et 20. La faiblesse relative de ces chiffres est due au peu de puissance hyperfréquence fournie par les klystrons utilisés (100 mW). Un appareillage plus puissant en construction, nous permettra d'approcher les facteurs d'amplifications théoriques.

(1) E. Erb, J. L. Motchane et J. Uebersfeld, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2121.

(2) A. Abragam, Communication particulière.

(3) A. Abragam et W. G. Proctor, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2253.

(4) Irradiation due à Mme Vermeil (Institut du Radium).

(5) J. Uebersfeld, *Thèse*, Paris, 1955; *Ann. Phys.*, 13, (1), 1956, p. 391.

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Une expérience de double résonance nucléaire sur des liquides en mouvement.* Note de M. **Henri Benoit**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Dispositif expérimental. — Nous proposons ici un arrangement nouveau pour observer la résonance magnétique nucléaire, en passage rapide, sur l'eau et les liquides, de temps T_1 comparables. Nous avons installé une circulation d'eau dans l'entrefer de l'électroaimant décrit dans la référence [1]. Une première partie est faite en tuyau de 1 cm de diamètre et de 20 cm de long où l'eau séjourne un temps long devant T_1. Puis l'eau passe ensuite dans un tube de 4,5 mm² de section où elle coule à une vitesse de 40 cm/sec. Ce tube sort de l'entrefer puis y entre à nouveau traversant deux sondes : une bobine d'émission puis une bobine de détection (*fig.* 1).

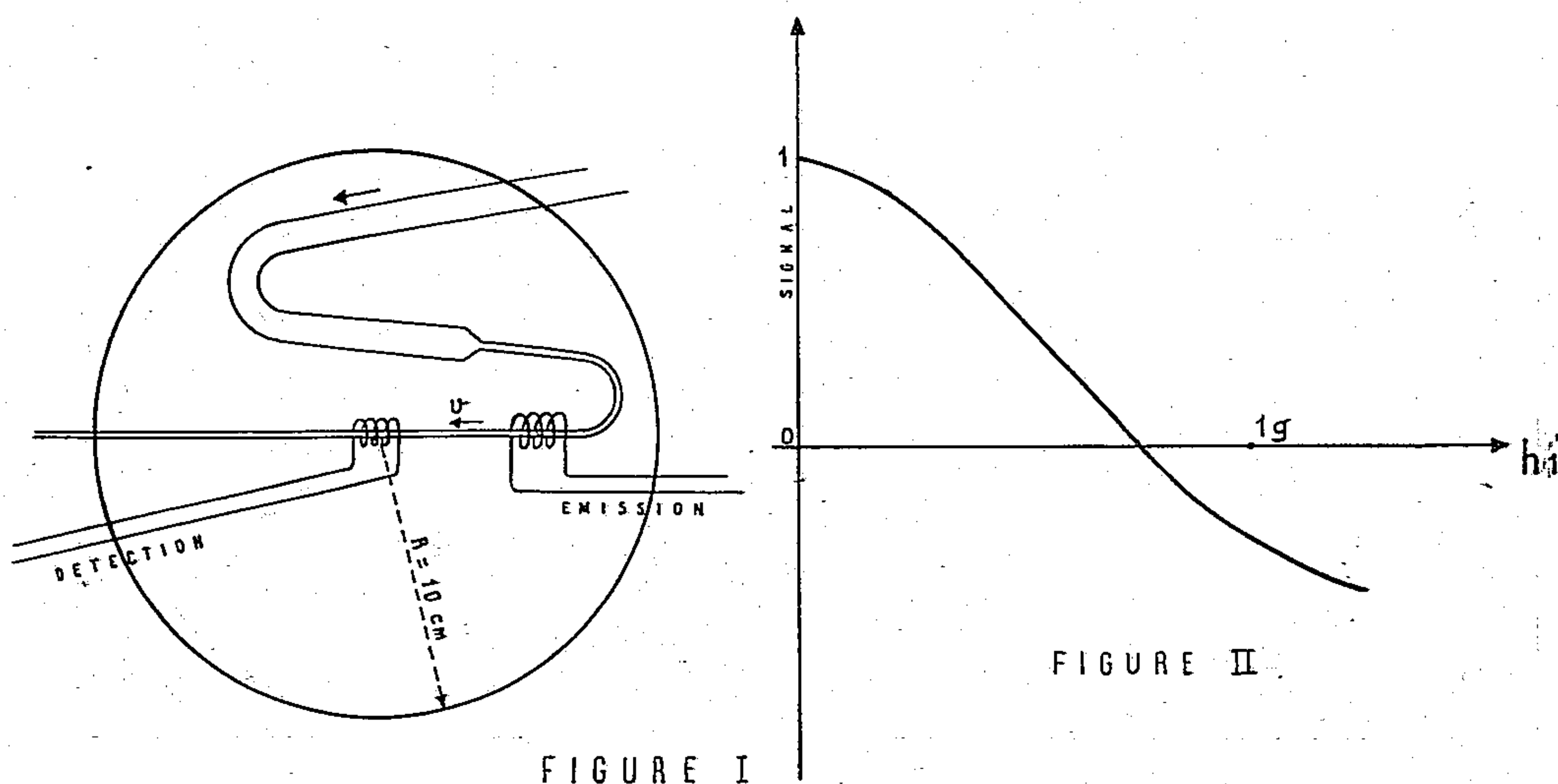


FIGURE I

FIGURE II.

a. Le passage adiabatique rapide. — Un générateur HF de fréquence $\omega_1/2\pi = 28,7$ MHz crée dans la bobine d'émission un champ magnétique dont l'amplitude peut atteindre 3 gauss soit $h_1 = 1,5$ G pour chacune des composantes circulaires. Cette self est placée radialement dans l'entrefer en une région telle que le champ directeur H soit à une extrémité inférieur au champ H_1 de résonance des protons à la fréquence $\omega_1/2\pi$, et à l'autre extrémité supérieur à H_1. On peut alors satisfaire aux conditions du passage rapide adiabatique [2] et retourner la composante M_z du moment magnétique macroscopique des protons.

Si nous appelons v la vitesse du liquide, dH/dr la dérivée du champ directeur le long du rayon, τ le temps que met le liquide pour aller à la sonde d'émission

à la sonde d'absorption, ces conditions s'écrivent

(1) $$\gamma h_1 T_2 \gg 1,$$

(2) $$\tau \ll T_1,$$

(3) $$v \frac{dH}{dr} \ll \gamma h_1^2.$$

La condition (1) est très largement satisfaite mais l'approximation est moins bonne pour les deux autres. Nous discuterons ces points au paragraphe 2.

b. La détection. — Le courant d'eau polarisé traverse ensuite la bobine d'un autodyne ([3]), sensible au signal d'absorption des protons. Il nous permet de détecter la résonance au centre de l'électroaimant à la fréquence $\omega_0/2\pi$ de 29,4 MHz. Lorsque le passage rapide se produit dans la première bobine nous le détectons en observant le changement de signe du signal de l'autodyne. Les battements visibles sur les photographies sont dus à une fréquence de balayage trop rapide (50 Hz).

2. Résultats. — Avec les valeurs indiquées précédemment pour les différents paramètres, les photographies 1 et 2 montrent respectivement l'absorption en

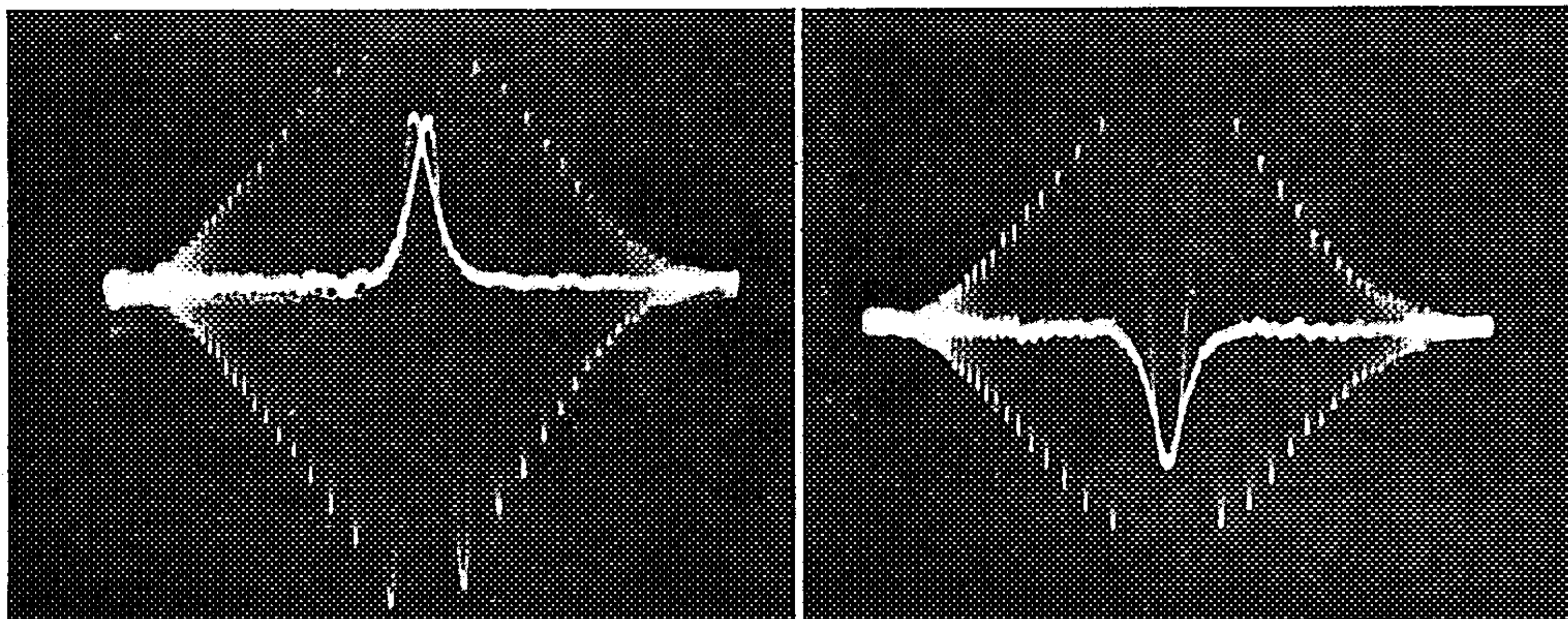


Photo. 1. Photo. 2.

l'absence du champ HF, puis l'émission lorsqu'on établit ce champ $h_1 = 1,5$ G. On constate que l'amplitude du signal d'émission est inférieure à celle du signal d'absorption. Ceci est dû à deux causes.

La condition (2) n'est pas suffisamment réalisée, le temps τ est de l'ordre de 0,1 s, alors que le T_1 de l'eau que nous utilisons a été estimé à 0,6 s.

D'autre part la condition (3) n'est pas non plus suffisamment bien vérifiée; elle s'écrit numériquement : $dH/dr \ll 1500$ gauss/cm, mais la valeur de cette dérivée n'a pas encore été mesurée.

Aussi avons-nous étudié le signal en faisant varier les différents termes de l'inéquation ([3]). C'est ainsi que la figure 2 représente l'amplitude du signal

en fonction de h_1 : il y a intérêt à augmenter encore la valeur maximum de h_1 pour mieux respecter la condition (3).

3. CONCLUSION. — Nous avons réussi : 1° à obtenir la résonance de l'eau (et de liquides analogues de T_1 voisin de la seconde) en régime de passage rapide, par une excitation H. F. continue d'un courant de liquide placé dans un champ directeur *inhomogène*. Grâce à ce dispositif nous disposons commodément d'un débit d'eau de 2 ml/s où la température de spin des protons est négative, de l'ordre de — 400°K dans un champ de 6 900 gauss.

2° à détecter cette résonance en observant le signe et la grandeur de la polarisation résultante à la sortie du montage précédent en détectant le rayonnement induit des spins à une fréquence différente.

Nous nous efforçons actuellement d'obtenir l'émission spontanée dans la bobine réceptrice convenablement désamortie ([4]). On remarquera que notre dispositif permet de généraliser l'expérience d'Abragam et Coll ([5]), ([6]) en appliquant le principe à des liquides doués d'effet Overhauser direct, il suffit pour cela de saturer la résonance électronique dans un courant de ce liquide, de renverser la polarisation par notre procédé, puis d'observer ensuite le rayonnement comme dans les références ([5]) et ([6]). Mais ce montage permet aussi d'étudier la calorimétrie des spins, en réglant les conditions de telle manière que, par exemple, le moment résultant d'une population de fluor soit négative tandis que celui des noyaux d'hydrogène qui l'accompagne reste inchangé pendant le passage adiabatique rapide.

([1]) H. BENOIT et M. SAUZADE, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 579.
([2]) F. BLOCH, *Phys. Rev.*, 70, 1946, p. 460.
([3]) R. GABILLARD, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 705.
([4]) K. V. VLADIMIRSKY, *Nuclear Instr.*, 1, 1957, p. 329-330.
([5]) A. ABRAGAM, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 157.
([6]) E. ALLAIS, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2123.

(*Laboratoire d'Électronique et Radioélectricité*
Boîte postale n° 9, Fontenay-aux-Roses.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la composition des phases α et β du palladium hydrogéné.* Note (*) de MM. **JOSEPH COHEN** et **FRANÇOIS DE BERGEVIN**, transmise par M. Louis Néel.

Les mesures magnétiques et la diffraction de neutrons concordent pour montrer que la phase α du palladium hydrogéné est constituée de palladium pur.

L'existence de deux phases α et β dans le palladium hydrogéné est bien établie. On suppose généralement que l'hydrogène se répartit entre ces deux phases et que la phase α a une composition variable et comprise entre 0

et 0,6 H. Cependant, comme nous allons le constater, une série de faits semble montrer que la phase α est formée de palladium pur.

Équilibre. — Tant que la température reste inférieure à 200° C, on constate sur les diagrammes d'équilibre l'existence d'un palier de solubilité qui implique la présence de deux phases [1].

Les auteurs n'indiquent pas de palier pour les faibles teneurs en hydrogène. Pour les autres teneurs, on observe deux paliers suivant qu'on hydrogène ou déshydrogène le palladium. La composition limite des paliers correspond à $PdH_{0,6}$ et est en accord avec l'hypothèse d'un composé défini $PdH_{0,6}$. La vitesse de diffusion de l'hydrogène est en réalité très faible à la température ordinaire et l'équilibre observé dépend de la phase superficielle du palladium. Ainsi pourrait s'expliquer l'hystérèse observée dans l'établissement de l'équilibre.

Vitesse de diffusion. — Nous avons réalisé l'expérience suivante : Un circuit oscillant à 1 MHz est constitué par une boucle de palladium et une capacité en série. La surtension du circuit dépendra de la résistance superficielle du palladium et de la forme géométrique de la boucle. On vérifie au préalable, à l'aide d'une boucle en cuivre de mêmes dimensions, que la baisse de surtension est essentiellement due à la résistivité du palladium. On atteint ainsi avec la boucle en cuivre une surtension de 180; avec celle de palladium 100. Le fil de palladium est ensuite hydrogéné par électrolyse. On observe alors une chute très rapide de la surtension qui atteint 78 pour 0,12 H par atome de palladium. Une hydrogénation ultérieure ne modifie absolument pas la valeur de la surtension, bien que la résistance mesurée en courant continu croisse régulièrement avec la teneur en hydrogène jusqu'à 0,6 H.

Si l'on abandonne pendant plusieurs jours du palladium très peu hydrogéné la surtension conserve la même valeur et ne varie pas au cours du temps. On peut déduire de cette expérience que, lorsqu'on hydrogène du palladium à la température ordinaire, l'hydrogène reste à la surface et ne diffuse pas à l'intérieur du métal. Ce fait est en faveur de l'existence de deux phases même pour les très faibles teneurs en hydrogène.

Des mesures de perméabilité du palladium à l'hydrogène sous pression à haute température ont été effectuées [2], on en déduit la vitesse de diffusion et l'énergie d'activation. On trouve pour la constante de diffusion

$$D = \frac{\frac{\partial c}{\partial t}}{\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}} = 1,5.10^{-2}\, e^{-\frac{3500}{T}} \quad \text{cm}^2/\text{s}$$

à la température ambiante D est de l'ordre de 10^{-9} cm^2/s, ce qui signifie que l'hydrogène est pratiquement figé dans le réseau.

Rayons X.— L'étude aux rayons X du palladium hydrogéné montre l'existence de deux systèmes de raies correspondant aux mailles de 3,88 et 4,02 Å ([3]). La maille de la phase α, 3,88 Å, est identique à celle du palladium pur. Si l'hydrogène se trouvait entièrement dans la phase β on devrait observer cette phase pour les très faibles teneurs en hydrogène. On n'a pas réussi à la mettre en évidence pour des teneurs inférieures à 0,22 H. Mais les rayons X utilisés ne pénètrent que de quelques microns à l'intérieur du métal et sous l'action des rayons X l'hydrogène se dégage du palladium. On n'observe plus alors que les raies du palladium pur.

Diffraction de neutrons. — La diffraction de neutrons permet d'étudier le palladium hydrogéné dans sa masse. Récemment, Worsham, Wilkinson et Shull ([4]) ont mis en évidence l'existence de la phase β dans du palladium hydrogéné à 0,07 H par atome de Pd. Ils ont montré qu'au moins la moitié de l'hydrogène se trouve sous forme β dans le palladium. Ils n'ont pas pu observer les protons dans la phase α. La phase β existe donc dans du palladium très faiblement hydrogéné et elle contient la majeure partie de l'hydrogène.

Mesures magnétiques. — Les mesures magnétiques montrent qu'à toute température la susceptibilité décroît linéairement avec la quantité d'hydrogène introduit et s'annule pour la composition Pd $H_{0,6}$ ([5]). L. Néel a fait remarquer que ces faits s'interprètent naturellement si l'on admet l'existence de deux phases :

— une phase magnétique composée de palladium pur;

— et une phase non magnétique β composée de Pd $H_{0,6}$.

Au contraire, si l'hydrogène se partage entre les deux phases, il faut recourir à des hypothèses *ad hoc* pour expliquer le comportement magnétique de l'alliage.

Hydrogénation à haute température. — Toutes les mesures précédentes ont porté sur du palladium hydrogéné au-dessous de 200° C. On pouvait espérer obtenir une seule phase homogène à haute température. Effectivement, on n'observe plus de palier de solubilité, mais une courbe en fonction de la pression.

Ainsi à 600° C sous 60 kg de pression le palladium absorbe 0,22 H quel que soit le temps pendant lequel on maintient l'équilibre. A cette température, la valeur de la constante de diffusion ($3 . 10^{-4}$ cm^2/s) montre que l'équilibre est atteint en quelques minutes pour le palladium utilisé en feuille mince de 40 μ d'épaisseur.

Si on trempe brusquement le palladium ainsi hydrogéné, l'on observe aux rayons X les deux phases α et β et la susceptibilité décroît linéairement en fonction de la quantité d'hydrogène, avec le même taux que si l'hydrogénation avait été faite à basse température.

Des expériences similaires ont été effectuées sur un PdNi à 5 % atm.

Les résultats sont analogues aux précédents. Nous n'avons pas pu obtenir à la température ordinaire de phase homogène par trempe brusque.

(*) Séance du 19 mai 1958.

(1) A. SIEVERTS et ZAPF, *Z. Phys. Chem.*, 174 A, 1935, p. 359; A. SIEVERTS et W. DANG, *Z. Phys. Chem.*, 34 B, 1936, p. 158.

(2) SMITHELLS et RANSLEY, *Proc. Roy. Soc.*, 150 A, 1935, p. 172.

(3) OWEN et JONES, *Proc. Phys. Soc.*, 49, 1937, p. 587.

(4) WORSHAM, WILKINSON et SHULL, *Journal of the Physics and Chemistry of Solids*, 3, n° 34, 1957, p. 303.

(5) J. COHEN et J. WUCHER, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 49.

(Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble.)

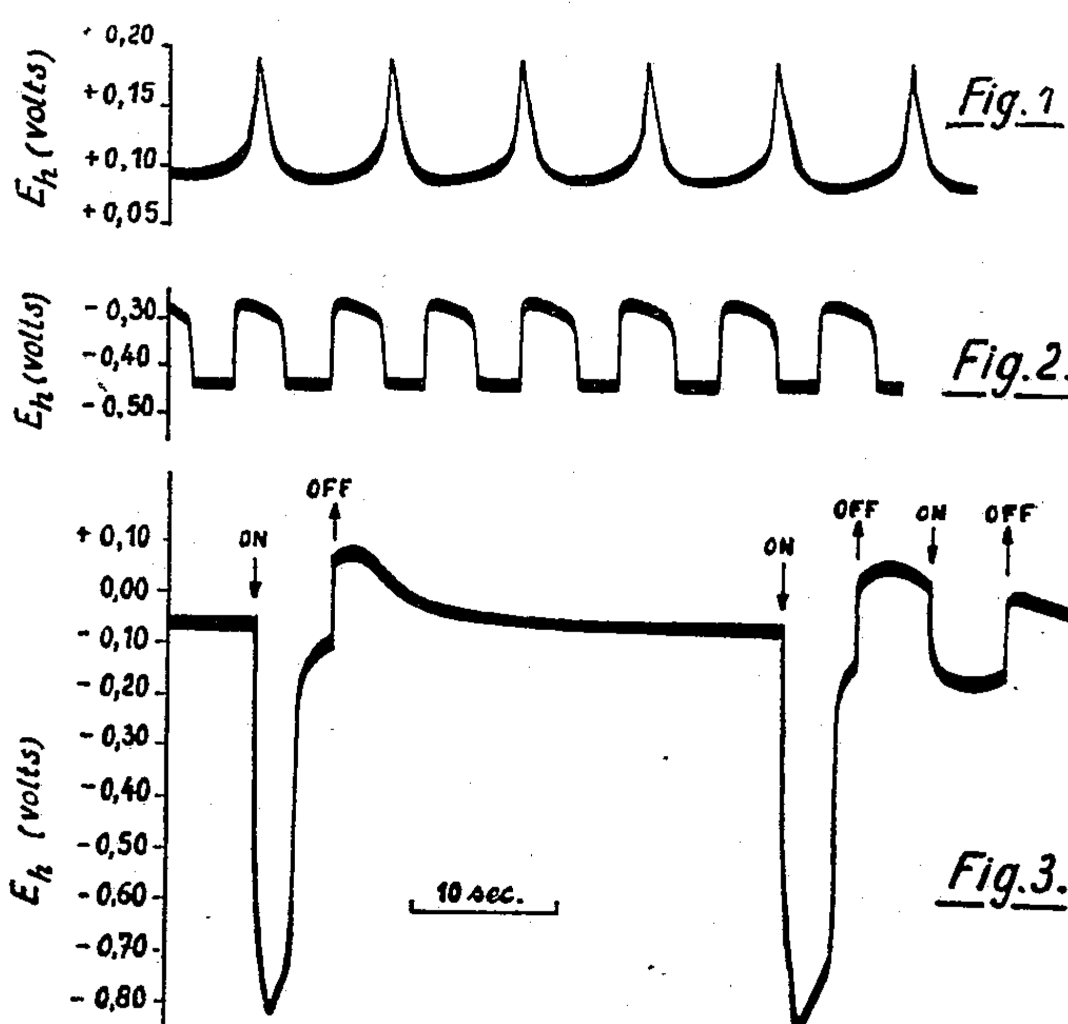
ÉLECTROCHIMIE. — *Un nouveau modèle électrochimique du nerf.* Note de MM. **LUCIEN MEUNIER** et **HENRI VANDER POORTEN**, transmise par M. Eugène Darmois.

On sait qu'il existe une analogie formelle entre l'activation cathodique du fer passif dans l'acide nitrique concentré et l'excitation du nerf. De ce fait, le système Fe/NO_3H a pu être utilisé pour représenter un grand nombre de particularités du fonctionnement nerveux (1), (2), (3). D'autre part, les phénomènes autorythmiques dans les tissus excitables peuvent également être étudiés sur des modèles électrochimiques (4), (5). Récemment, U. F. Franck (1), (6) a prouvé que l'un de ces modèles, le système $Co/ClH—CrO_3$, était aussi capable de reproduire l'oscillogramme d'excitation du nerf. Nous allons montrer que ces analogies se retrouvent lorsqu'on étudie le comportement d'une électrode de fer dans un mélange des trois acides chlorhydrique, orthophosphorique et chromique.

Le fer se dissout périodiquement dans des mélanges en proportions convenables de ces trois acides. Pour mettre ce phénomène en évidence, nous enregistrons les variations en fonction du temps du potentiel d'une lame de fer « Armco » par rapport à une électrode de référence au calomel saturé, à l'aide d'un oscillographe à boucles Siemens muni d'un amplificateur à courant continu. La figure 1 reproduit un oscillogramme obtenu dans une solution ClH 0,1 N—PO_4H_3 2 N—CrO_3 0,8 M, 1 h après l'immersion. Les oscillations sont reproductibles sauf que leur forme et leur fréquence varient au cours du temps par suite d'une modification progressive de l'état de surface de l'électrode. La dissolution périodique s'observe dans un large domaine de concentration en PO_4H_3 (0,5 à 3 N) et en CrO_3 (0,2 à 1,5 M).

Nous avons étudié le comportement cathodique de l'électrode de fer polarisée par un courant constant dans les mélanges des trois acides. Le

relevé de la courbe du courant en fonction du potentiel cathodique nous fournit une caractéristique analogue à celle d'un arc, fait très rare en électrochimie ([7]). Selon la composition de la solution cette courbe peut présenter une ou plusieurs discontinuités correspondant à des densités de courant où le fonctionnement de l'électrode est instable. Il existe des zones d'instabilité où l'on peut observer des variations périodiques régulières du potentiel cathodique. La figure 2 donne un exemple des oscillations d'une électrode polarisée par une densité de courant de 36 mA/ml dans une solution ClH 0,1 N—PO_4H_3 3 N—CrO^3 1,5 M. Nous avons reconnu l'existence de plusieurs types d'oscillation dont nous poursuivons l'étude.



D'autres zones d'instabilité sont le siège d'un phénomène analogue à l'excitation du nerf. Pour étudier ce phénomène, nous polarisons brusquement l'électrode par un courant constant de durée déterminée, puis nous répétons l'impulsion de courant après un certain temps afin de pouvoir juger de la réfractairité de l'électrode. Nous relevons à l'oscillographe les variations du potentiel que provoquent ces polarisations successives. La figure 3 représente un oscillogramme enregistré dans une solution ClH N—PO_4H_3 N—CrO_3 2,5 M avec une densité de courant de 166 mA/ml. La première impulsion provoque une réponse tout à fait comparable à celle qu'on obtient avec les autres modèles de nerf ([1]), sauf qu'à la rupture la variation de potentiel est beaucoup mieux marquée. La décroissance du potentiel permet de suivre la disparition de l'état réfractaire. On remar-

quera, en effet, que la seconde impulsion est efficace tandis que la troisième, survenant trop tôt après la précédente, ne provoque plus l'excitation. La forme de ces oscillogrammes varie sensiblement avec la composition de la solution. L'augmentation de la teneur en ClH raccourcit la durée de l'état excité tandis que l'augmentation de la teneur en CrO_3 allonge la période réfractaire.

(1) U. F. Franck, *Progress in Biophysics*, 6, 1956, p. 171.
(2) K. F. Bonhoeffer, *J. Gen. Physiology*, 32, 1948, p. 69.
(3) K. F. Bonhoeffer, *J. Chim. Phys.*, 51, 1954, p. 521.
(4) U. F. Franck et L. Meunier, *Z. Naturforschung*, 8 B, 1953, p. 396.
(5) L. Gougerot et L. Alfieri, *J. Chim. Phys.*, 54, 1957, p. 514.
(6) U. F. Franck et H. Schurig (sous presse).
(7) U. F. Franck, *Z. Phys. Chem.*, N. F., 3, 1955, p. 183.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence d'une double compression sur la cinétique du frittage d'agglomérés de fer ex-carbonyle.* Note (*) de M. **Georges Cizeron**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le rôle des joints de grains dans l'élimination des pores d'un fritté est mis en évidence par la méthode de la double compression et du double frittage. Le morcellement d'une structure rendue grossière par un traitement en phase γ provoque, lors d'un frittage ultérieur en α, un balayage des pores et une réaccélération de la vitesse de densification.

Nous avons établi antérieurement (1), (2), que le fait de porter un aggloméré de fer ex-carbonyle dans le domaine γ provoquait la formation de grains de taille notablement plus importante que celle des granules de la poudre de départ. Cette modification de la structure s'opère brutalement lors de la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ et s'accompagne d'une diminution sensible de la vitesse de densification qui devient très faible aux basses températures du domaine γ. D'autre part, en raison de l'hérédité structurale de la taille du grain à la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$, ce phénomène de freinage continue d'être observé après retour en phase α. Pour parvenir à morceler le grain rendu grossier par traitement en γ, nous avons eu recours à un écrouissage réalisé sous la forme d'une seconde compression. Une fois le morcellement de la structure obtenu, nous avons suivi au dilatomètre la nouvelle cinétique de retrait en phase α dans le but de déterminer si l'accroissement du nombre et de la longueur des contours intergranulaires pouvait conduire à une reprise du retrait, et par là même d'apprécier l'influence des joints de grains dans l'élimination des pores.

Nous avons utilisé la poudre de fer ex-carbonyle décrite antérieurement (2). Les éprouvettes ayant la forme de parallélépipèdes rectangles

de 20 × 5 × 5 mm ont été agglomérés à froid sous 3 t/cm². La gamme opératoire suivie a été la suivante : première compression, puis traitement de 6 h en γ à 920° C sous hydrogène suivi d'un refroidissement à l'ambiante; deuxième compression, puis nouveau frittage de 24 h en α à 880° C dans un dilatomètre sous hydrogène, avec enregistrement photographique de la loi de retrait. La figure 1 rassemble les résultats dilatométriques

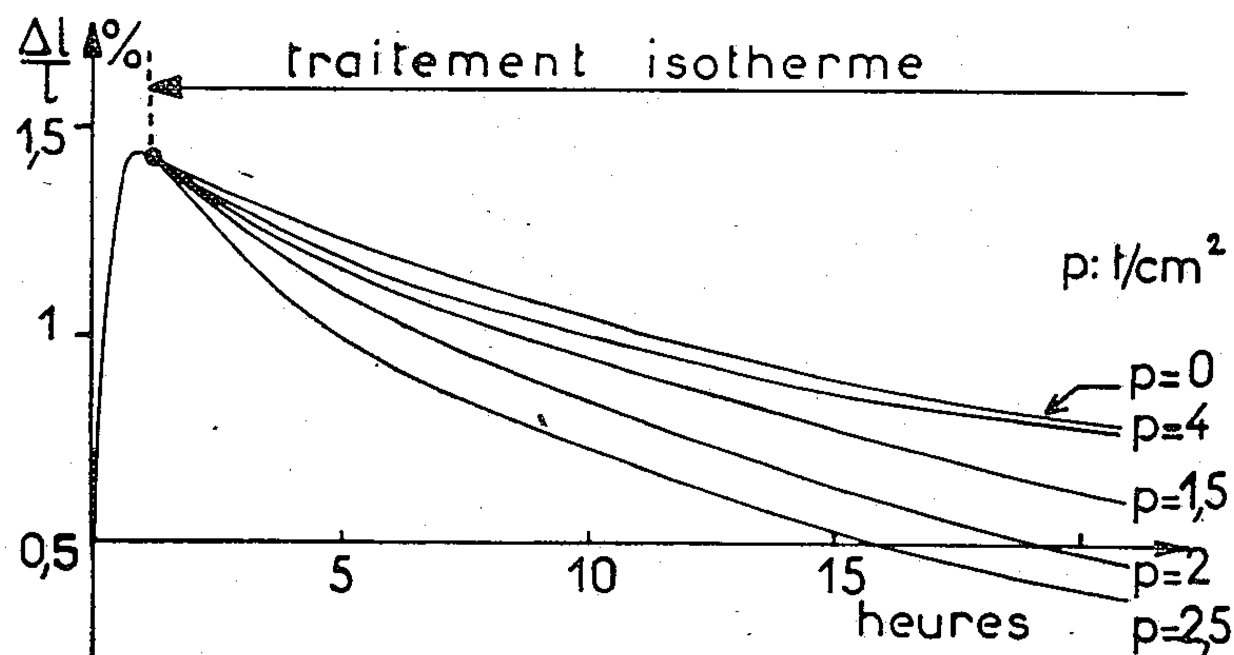
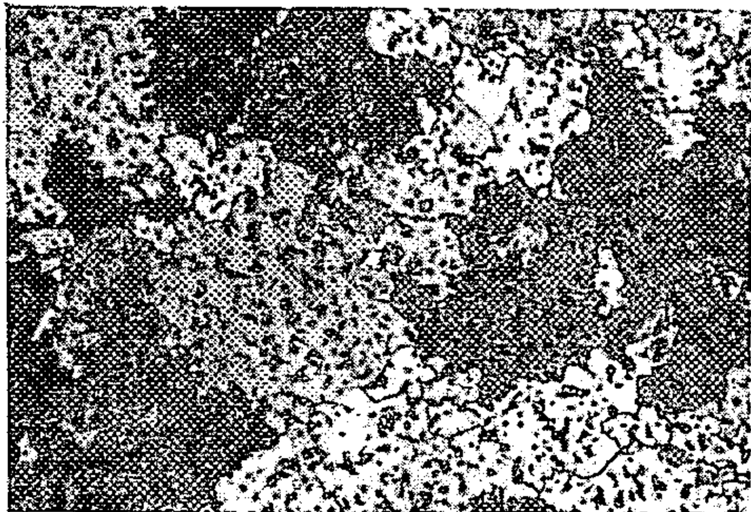


Fig. 1. — Courbes dilatométriques isothermes relatives à des échantillons agglomérés à froid sous 3 t/cm², frittés 6 h à 920°, refroidis, recomprimés à froid sous des pressions p variables et traités finalement 24 h à 880°.

obtenus; p désigne la valeur de la pression choisie lors de la deuxième compression de la gamme précisée ci-dessus (la courbe de référence est donc celle relative à un échantillon non recomprimé intermédiairement $p = 0$). Les courbes dilatométriques montrent que la vitesse de densifi-



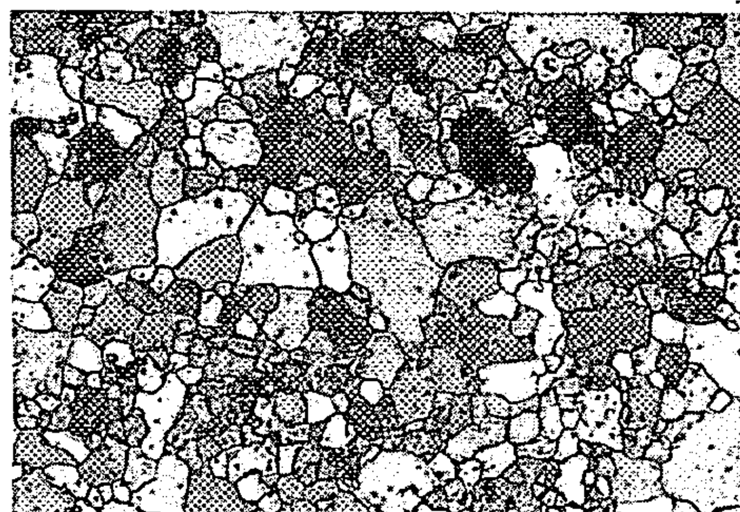


Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 2. — Structure après le traitement de 6 h à 920° (en γ) (G × 150).

Fig. 3. — Structure après recompression ($p = 2,5$ t/cm²) et recuit de 1 h à 880° (G × 150).

cation est augmentée après recompression et ce proportionnellement à la pression p choisie. Toutefois pour des valeurs de p trop élevées, on n'observe pratiquement plus d'effet accélérateur. L'examen micrographique et

radiocristallographique des échantillons permet d'interpréter les résultats précédents :

— pour les faibles valeurs de p (0,5 t/cm^2 par exemple), il n'y a pas morcellement de la structure ni modification sensible de la loi de retrait;

— au contraire pour des valeurs plus grandes de p ($p = 2,5$ t/cm^2) le diagramme de rayons X enregistré après la deuxième compression est formé d'anneaux continus. Après un traitement de 1 h à 880°, la taille du grain est de 20 μ environ (*fig.* 3), alors qu'avant recompression elle était de 140 μ en moyenne (*fig.* 2). Cependant après 24 h à 880° on retrouve des grains de 150 à 200 μ (*fig.* 4); parallèlement sur les courbes dilatométriques, l'effet réaccélérateur dû à la taille initiale de 20 μ disparaît progressivement au cours du recuit isotherme en α en raison du grossissement très rapide du grain. Un autre point à signaler est qu'on observe au terme du dernier traitement thermique une légère diminution du nombre des pores par rapport à la structure obtenue en fin de traitement en γ;

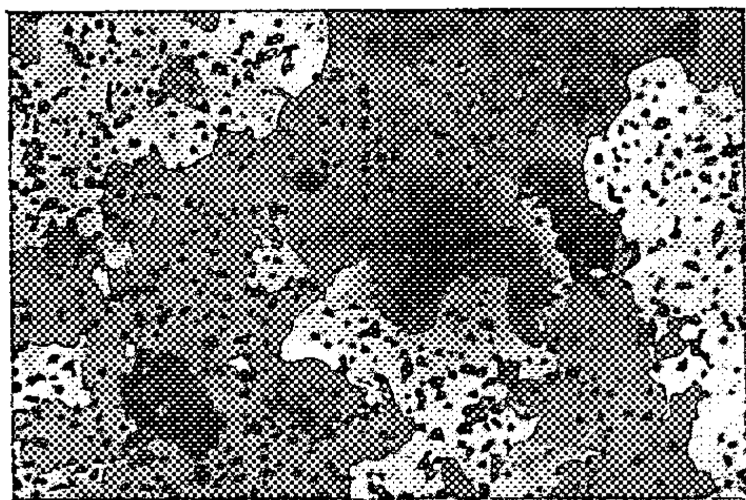


Fig. 4.

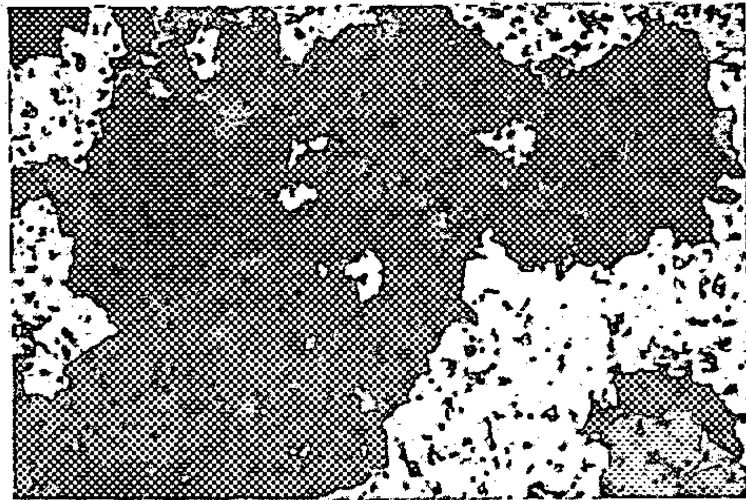


Fig. 5.

Fig. 4. — Structure après recompression ($p = 2,5$ t/cm^2) et recuit de 24 h à 880° (G × 150).
Fig. 5. — Structure après recompression ($p = 4$ t/cm^2) et recuit de 1 h à 880° (G × 150).

— enfin pour des valeurs élevées de p (p voisin de 4 t/cm^2), on constate qu'après 1 h seulement de traitement à 880°, la taille du grain peut déjà atteindre, voire dépasser 200 μ (*fig.* 5). La recompression a donc conféré à l'échantillon une sorte d'écrouissage critique conduisant lors du dernier recuit en α à un grossissement trop rapide du grain, et annihilant par suite le rôle possible des contours de grain après morcellement de la structure. Ce résultat est confirmé par les rayons X : les diagrammes ne présentent plus trace d'anneaux de Debye et Scherrer mais un ensemble de taches de Laue éparses.

En conclusion, les résultats ci-dessus montrent que deux faits sont essentiels à une grande vitesse de densification. La première condition *nécessaire* est d'avoir une structure en début de frittage à grosseur de

grain aussi faible que possible : ceci est réalisé dans ces expériences par la recompression qui morcelle les grains. Mais cette condition *n'est pas suffisante* : il faut en outre que le morcellement de la structure soit suivi d'un grossissement du grain suffisamment lent et progressif pour que les pores aient quelque chance d'être drainés par les joints de grain au cours de leur migration.

(*) Séance du 19 mai 1958.

(1) G. Cizeron et P. Lacombe, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 409; G. Cizeron, *Thèse*, Paris, 1957.

(2) G. Cizeron et P. Lacombe, *Rev. Mét.*, 53, n° 11, 1956, p. 819.

(*Centre de Recherches Métallurgiques de l'École des Mines de Paris.*)

MÉTALLURGIE. — *Diagramme d'équilibre uranium-fer pour de faibles concentrations en fer*. Note (*) de M. **Jean Bellot**, M[lle] **Alice Blanchon**, MM. **René Chazot**, **Pierre Dosière**, **Jean-Marie Henry** et **Michel Colas**, présentée par M. Francis Perrin.

Étude du diagramme d'équilibre U-Fe pour des alliages de concentrations en fer inférieures à 0,3 %, une attention particulière étant portée à la courbe de solubilité du fer dans l'uranium β, ...

Les alliages ont été préparés par fusion à l'arc électrique sous atmosphère raréfiée d'argon purifié, de charges d'uranium « C. E. A. » et de fer « Armco ». Chaque lingot a subi une dizaine de fusions successives. Tous les traitements thermiques ultérieurs ont été effectués sous pression inférieure à 5.10^{-6} mm Hg et suivis d'une trempe à l'eau.

Les déterminations des températures des transformations invariantes ont été effectuées à l'aide de l'appareil d'analyse thermique différentielle sous vide construit au laboratoire de métallurgie du C. E. N. de Saclay et d'un dilatomètre différentiel sous vide dans lequel les températures sont repérées par thermocouple au contact de l'échantillon.

Les résultats sont portés sur le diagramme (*fig.* 1).

Ils montrent :

1° la faible différence entre la solubilité trouvée du fer dans l'uranium β et celle déjà publiée (1), (2);

2° la nature eutectoïde de la transformation invariante entre solutions solides α et β. Cela en raison d'une diminution sensible de la solubilité du fer dans la seconde phase par rapport à sa solubilité dans la première. Il ne nous est pas possible d'être plus précis, eu égard au faible écart, de l'ordre de 1° C, entre la température de transformation allotropique

Uα → Uβ et celle des solutions solides d'uranium faiblement chargées en fer.

Dans le cas de la méthode métallographique, cette étude montre de plus qu'il est essentiel de porter les échantillons aux températures d'essais

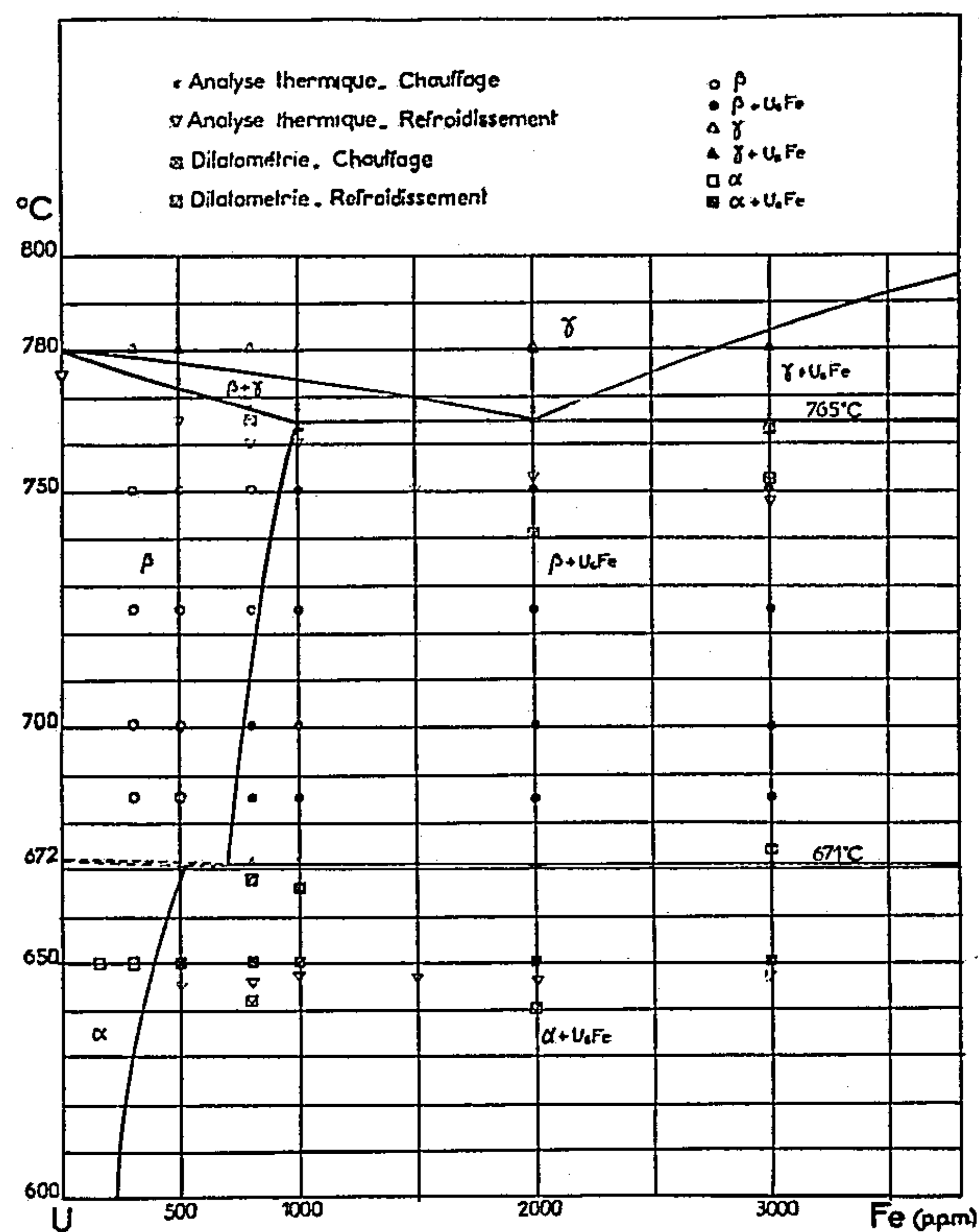


Fig. 1.

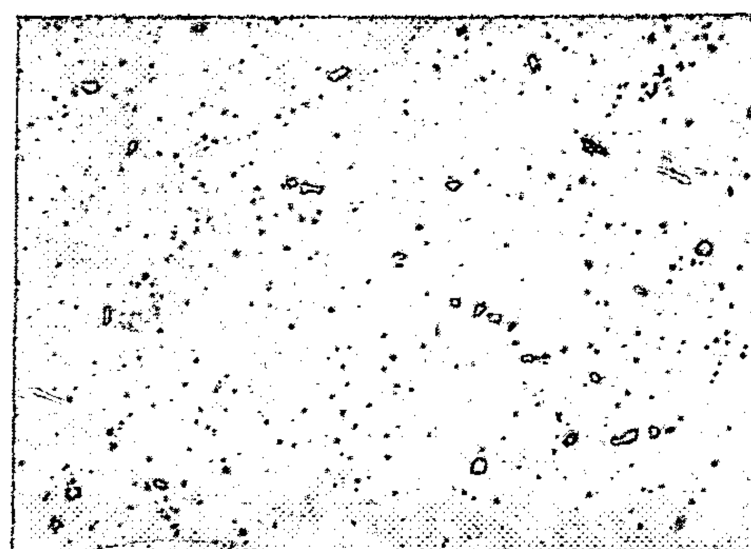


Fig. 4.

Fig. 1. — Diagramme d'équilibre uranium-fer.

Fig. 4 — U-Fe 0,08 % Fe (× 100) 36 h à 700°C.

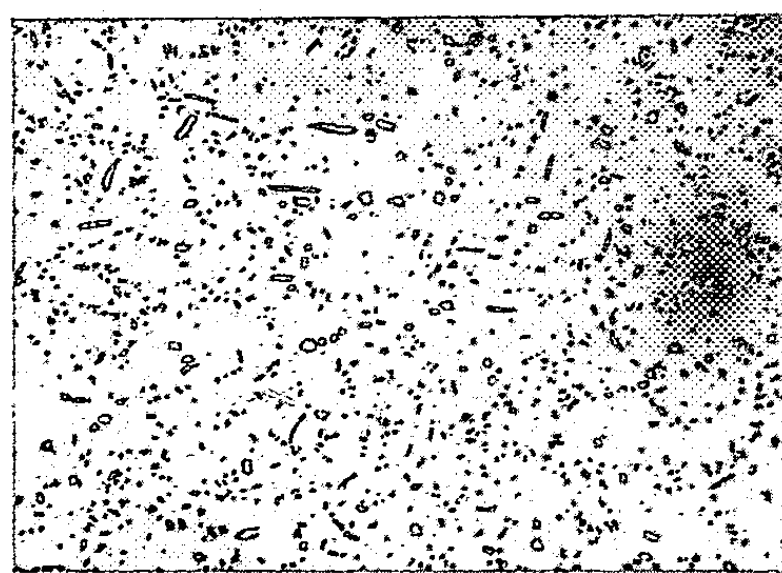


Fig. 2.



Fig. 5.

Fig. 2. — U-Fe 0,2 % Fe (× 250) 12 h à 750°C.

Fig. 5. — U-Fe 0,08 % Fe (× 100) 6 h à 850°C + 36 h à 700°C.

selon deux processus différents. D'une part, un refroidissement depuis le domaine d'équilibre de la solution solide γ; d'autre part, un chauffage

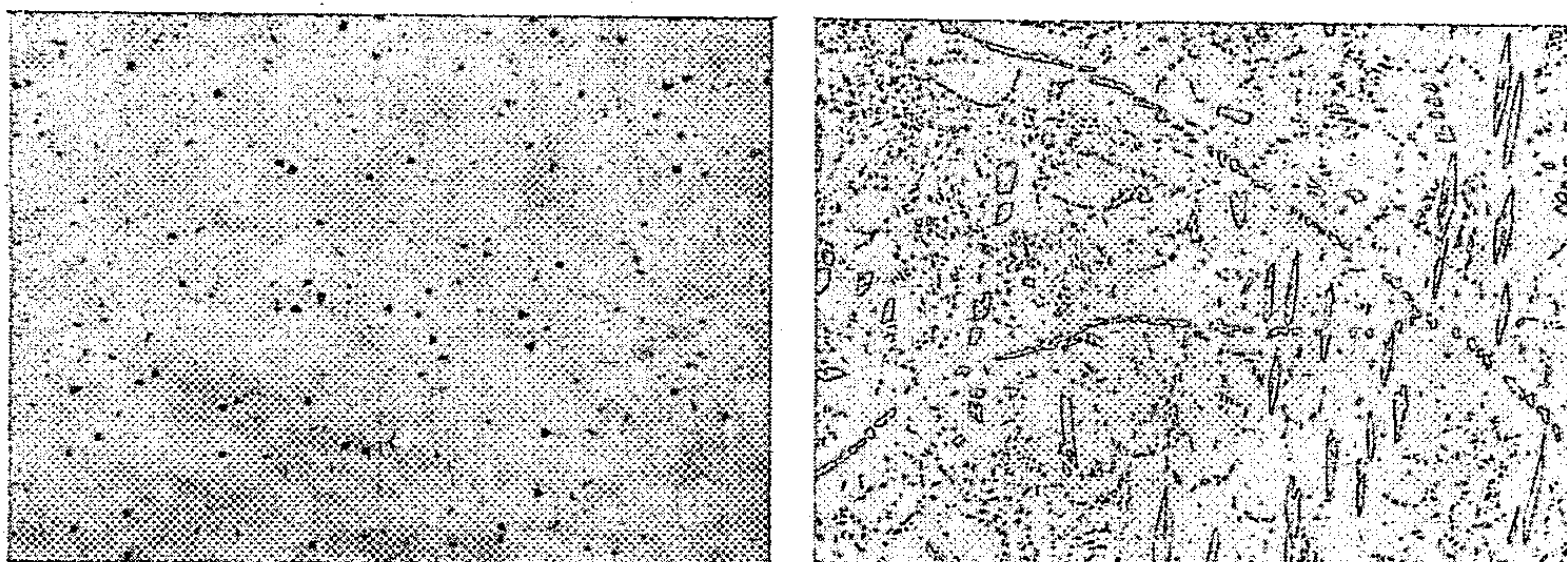


Fig. 3. Fig. 6.

Fig. 3. — U-Fe 0,2 % Fe (× 100) 6 h à 850°C + 12 h à 750°C.

Fig. 6. — U-Fe 0,3 % Fe (× 100) 6 h à 850°C + 36 h à 700°C.

N. B. — Toutes les micrographies ont été données pour un éclairage ordinaire.

depuis la température ambiante des alliages trempés. De la sorte, en comparant les résultats, on peut mettre en évidence :

1° les hystérésis des transformations invariantes et donc, les véritables limites de solubilité. A cet égard, dès l'apparition d'une seconde phase (précipité du composé U_6Fe), on constate que ces hystérésis sont fortement accentués. Ce dernier phénomène, commun aux trois méthodes expérimentales utilisées, constitue un moyen supplémentaire de contrôle des résultats (*fig.* 2, 3, 4 et 5);

2° les différents précipités primaire, secondaire et tertiaire du composé U_6Fe (*fig.* 6), en évitant au mieux toute erreur due à la non solubilisation du fer.

(*) Séance du 12 mai 1958.

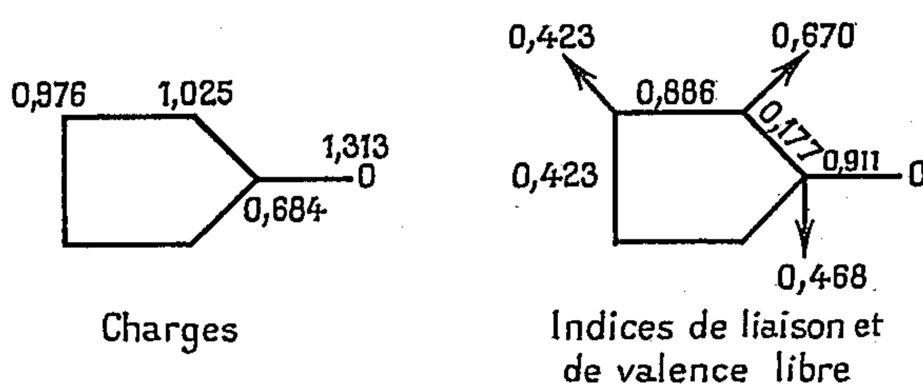
(1) GROGAN, *J. Inst. Metals*, 77, 1950, p. 571.

(2) GORDON et KAUFFMANN, *J. Metals*, janvier 1950; *Trans. A. I. M. E.*, 188, p. 182.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Indices de structure et stabilité de la cyclopentadiénone et de l'indénone.* Note (*) de M. **JEAN DESCHAMPS**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les indices de structure de la cyclopentadiénone et de l'indénone, calculés par la méthode des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques classique, montrent la grande aptitude de ces composés à la polymérisation et permettent de justifier la structure des dérivés obtenus lors des tentatives d'isolement.

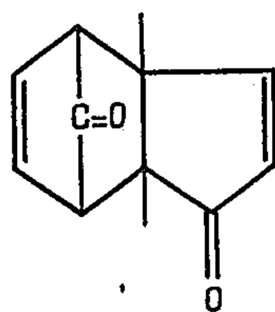
A l'occasion d'un examen plus général de composés carbonylés ([1]), ([2]) les diagrammes moléculaires de la cyclopentadiénone et de l'indénone ont été calculés par la méthode des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques, en utilisant pour le groupement carbonyle les paramètres caractéristiques précédemment employés pour les quinones ([3]). Ces deux composés, premiers termes de la série des « cétones fulvéniques », n'ont jamais pu être isolés, à l'exception de dérivés totalement substitués sur le noyau pentagonal; les diagrammes obtenus nous ont paru susceptibles de traduire et de justifier ces faits expérimentaux.



Charges

Indices de liaison et de valence libre

1. *Cyclopentadiénone*. — (*fig.* A et B) La conjugaison étant très faible ([2]), cette molécule peut être représentée, en première approximation, par un groupement C=O et un reste butadiénique pratiquement isolés, ce qui permet de souligner le caractère diénique du cycle pentagonal. En outre, les sommets des doubles liaisons très localisés portent des indices de valence libre élevés et possèdent sans doute, comme dans la *p*-benzoquinone ([3]), une aptitude philodiénique. Présentant à la fois les caractéristiques d'un diène et d'un philodiène, la cyclopentadiénone et certains de ses dérivés substitués semblent donc susceptibles de se dimériser par synthèse diénique pour donner des composés de structure générale (*fig.* C) :

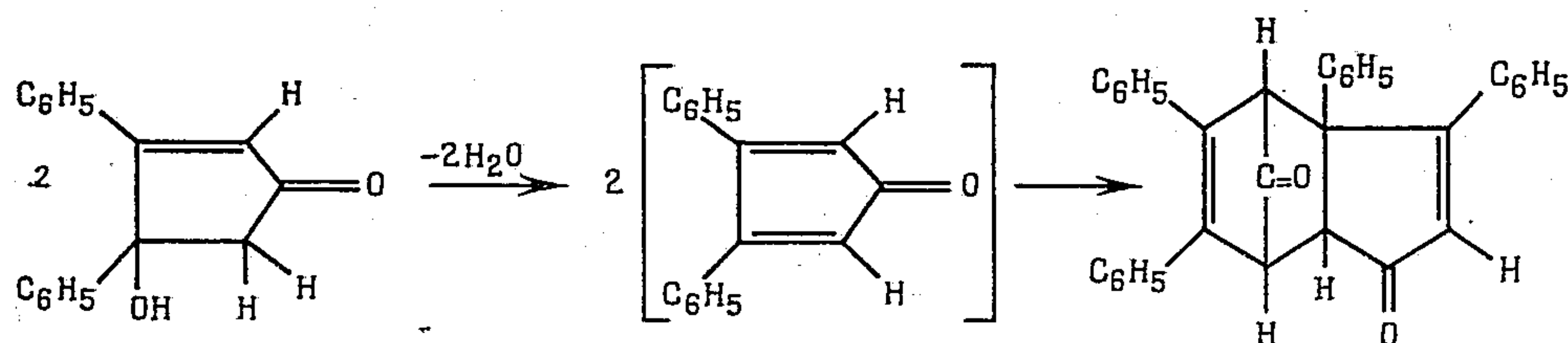


Ces considérations traduisent bien les résultats obtenus par Allen ([4]) lors de la déshydratation de la diphényl-3.4 cyclopentène-2.3 ol-4 one-1 (*fig.* D).

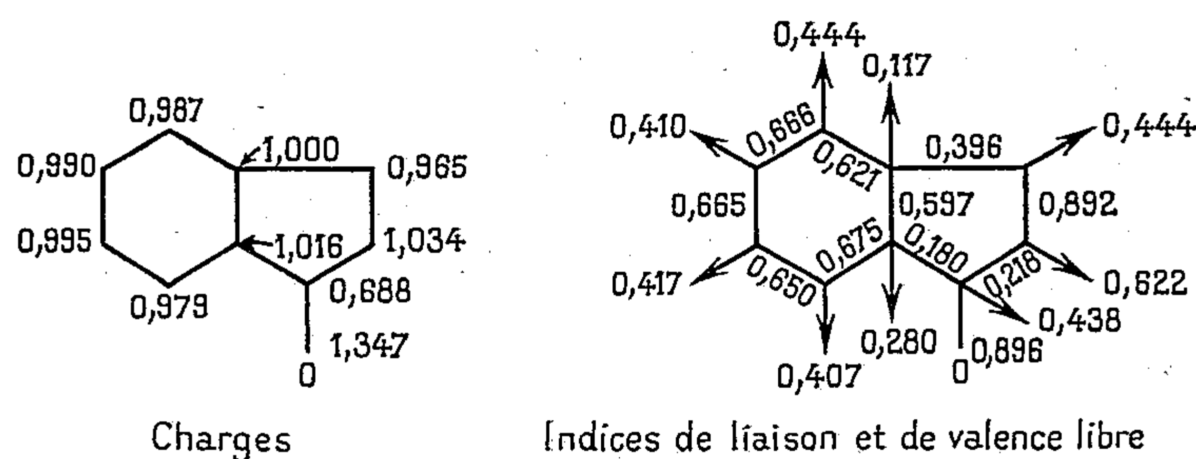
Le composé obtenu, qui donne une dioxime, peut d'ailleurs perdre une molécule d'oxyde de carbone par rupture du « pont » pour conduire finalement, après isomérisation, à une indanone ([4]).

Pour les dérivés tétrasubstitués, la présence des groupements fixés sur

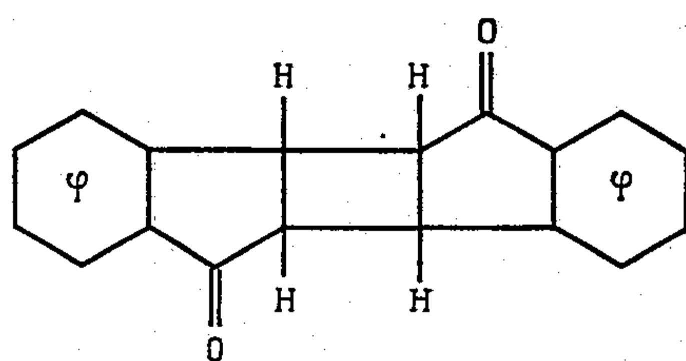
la molécule entraîne certainement une diminution des indices de valence libre et produit d'autre part un encombrement stérique; l'aptitude à la



dimérisation est donc fortement diminuée. Il n'est pas surprenant que la tétraphénylcyclopentadiénone ait été isolée par Dilthey ([5]) et ne subisse pas de dimérisation.



2. *Indénone* (indone). — (*fig.* E) Les diagrammes obtenus montrent que ce composé peut être représenté par une molécule de styrolène et un groupement C=O faiblement conjugués : on ne peut donc plus envisager le mécanisme de dimérisation par synthèse diénique. Mais la double liaison localisée sur le cycle pentagonal possède encore des indices de valence libre très élevés; il semble donc possible d'obtenir une dimérisation par les sommets de cette liaison et les charges portées par ces sommets suggèrent la structure suivante pour le dimère éventuel (*fig.* F) :



Cette analyse des diagrammes moléculaires rend bien compte des résultats expérimentaux : l'indénone a pu être temporairement obtenue par Stoermer ([6]) qui a montré qu'elle se polymérisait rapidement en truxone possédant la structure ci-dessus.

Ici encore, la présence de substituants empêche la polymérisation et un certain nombre d'indénones substituées sont stables et peuvent être isolées (7).

Les diagrammes moléculaires de ces deux cétones fulvéniques et plus particulièrement les valeurs élevées des indices de valence libre des sommets des cycles pentagonaux, permettent donc de traduire la grande aptitude de ces composés à la polymérisation et justifient les structures des dérivés obtenus lors des tentatives d'isolement.

(*) Séance du 19 mai 1958.

(1) J. Deschamps, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2622.

(2) J. Deschamps article en cours de rédaction.

(3) J. Deschamps, *Thèse*, Bordeaux, 1956.

(4) C. F. H. Allen et E. W. Spanagel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 4338; 55, 1933, p. 3773.

(5) *J. Prakt. Chem.*, (2), 128, 1930, p. 149.

(6) R. Stoermer et E. Asbrand, *Ber.*, 64, 1931, p. 2797.

(7) Grignard, *Traité de Chimie organique*, 17, p. 857-860.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Le mécanisme de la réaction d'auto-inflammation du méthane, du propane et du butane dans l'oxyde azoteux.* Note de MM. **Michel Destriau** et **Paul Laffitte**, transmise par M. Paul Pascal.

Les déterminations cinétiques relatives à l'étude de l'auto-inflammation des mélanges du méthane, du propane ou du butane normal dans l'oxyde azoteux entre 750 et 1000° C montrent que les réactions correspondantes ont lieu suivant le même mécanisme.

A la suite de nos recherches sur la combustion du propane dans l'oxyde azoteux (1), nous avons entrepris des études analogues avec le méthane et le butane. On sait que le méthane n'est oxydé par l'oxyde azoteux qu'au-dessus de 600° C, température au-dessus de laquelle la molécule N_2O se dissocie rapidement; aussi est-ce au-dessus de cette température (entre 600 et 725° C) que le réaction entre l'oxyde azoteux et le méthane a été étudiée (2). Par contre, dans le cas des homologues du méthane, la réaction débute à plus basse température et a pu être étudiée entre 500 et 600° C (3).

De 600 à 725° C et en absence de catalyseur, le méthane ne se décomposant pratiquement pas, on attribue un rôle prépondérant à la dissociation de la molécule d'oxyde azoteux dans le mécanisme de la réaction de combustion. Au contraire entre 500 et 600° C les homologues du méthane se craquent facilement tandis que N_2O ne se dissocie pas. On estime alors que les radicaux R ainsi formés réagissent sur la molécule N_2O non dissociée, suivant un schéma tel que



$$R. + N_2O \rightarrow RO. + N_2.$$

Nos recherches ont été effectuées avec du méthane et du butane normal au-delà de 700° C et jusque vers 1 000° C, pour voir si, dans ces conditions, le rôle de la dissociation de l'oxyde azoteux ne serait pas fondamental, comme nous l'avons conclu à la suite de nos précédentes recherches avec le propane (¹). Pour cela nous avons étudié l'auto-inflammation des mélanges N_2O-CH_4 et $N_2O-nC_4H_{10}$ et nous avons rapproché les résultats obtenus de ceux que nous avait donnés l'étude des mélanges $N_2O-C_3H_8$. Pour diverses concentrations nous avons mesuré, entre 750 et 1 000° C les valeurs des pressions limites d'auto-inflammation au-dessus desquelles une flamme peut naître et se propager dans le mélange étudié. Il était indispensable d'opérer dans tous les cas avec un même dispositif expérimental, les résultats dépendant en particulier, non seulement de la nature du récipient de réaction, mais aussi de ses dimensions et d'autres facteurs analogues. Aussi avons-nous utilisé le même réacteur en silice transparente que celui précédemment employé pour le propane, et la méthode de mesure était également identique.

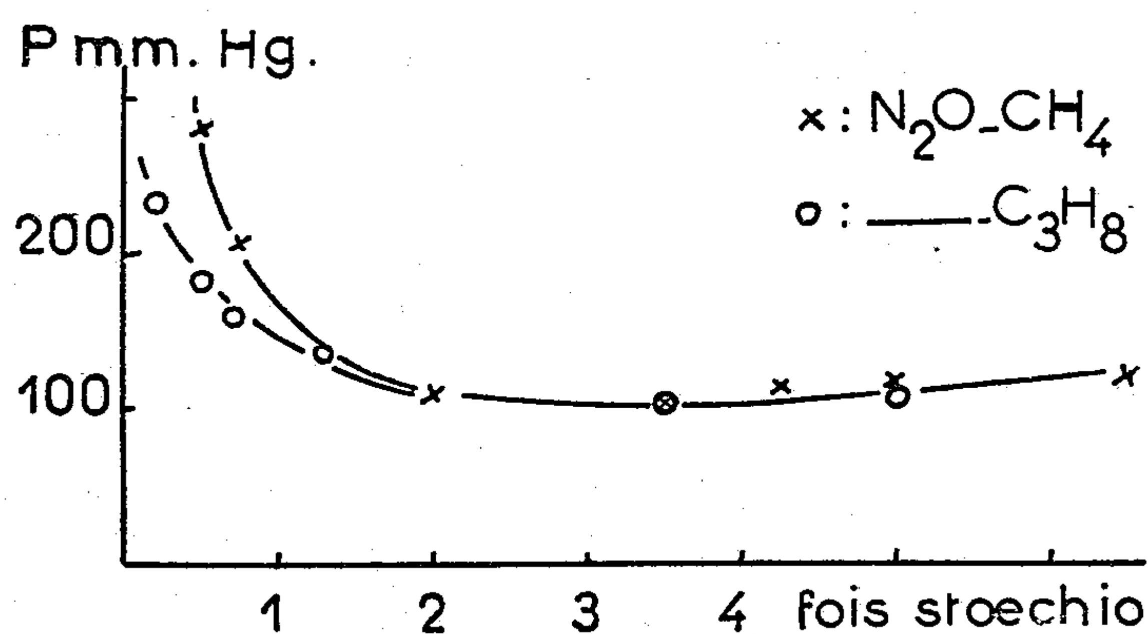
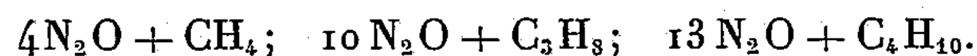


Fig. 1.

En comparant les résultats de mesure des pressions limites on constate que les valeurs obtenues pour les mélanges N_2O-CH_4 sont légèrement supérieures à celles des mélanges $NO_2-C_4H_{10}$. Ces différences s'atténuent de plus en plus lorsque augmente la concentration en oxyde azoteux et pour les mélanges qui en renferment de très grandes quantités les pressions limites d'inflammation sont pratiquement les mêmes, à une température donnée et pour des concentrations équivalentes, pour les trois hydrocarbures étudiés.

Pour comparer les résultats obtenus nous avons exprimé les concentrations en moles de N_2O par rapport au nombre de moles de ce gaz que renferment les mélanges de composition stœchiométriques pour chacun des hydrocarbures étudiés, c'est-à-dire les mélanges suivants :



$$4N_2O + CH_4; \quad 10\,N_2O + C_3H_8; \quad 13\,N_2O + C_4H_{10}.$$

Nous désignons alors par deux fois, trois fois stœchiométriques, etc., les

mélanges qui renferment deux fois, trois fois plus de moles, etc., de N_2O que le mélange stœchiométrique, pour un même nombre de moles d'hydrocarbure.

En exprimant ainsi les concentrations, les pressions limites d'inflammation sont données par les figures 1 et 2 pour la température de 900° C.

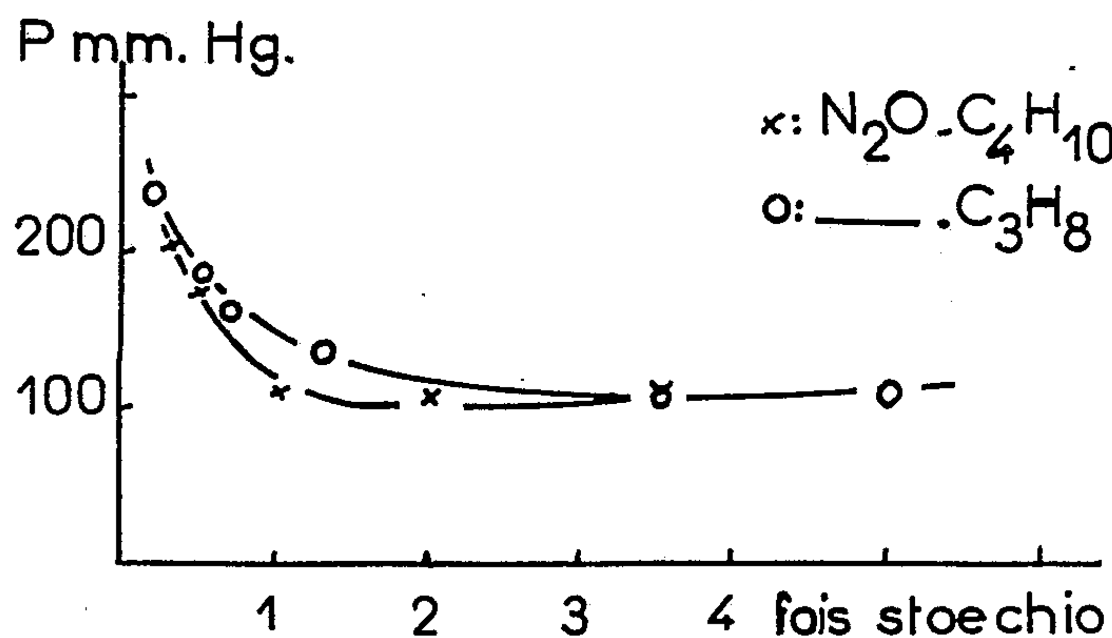


Fig. 2.

Pour les trois séries de mélanges étudiés on obtient les mêmes résultats suivants :

1° A une température donnée, les pressions limites d'inflammation des mélanges étudiés sont bien plus élevées que si le comburant était l'oxygène moléculaire au lieu de l'oxyde azoteux (dans une proportion équivalente).

2° Les mélanges brûlant le plus facilement (c'est-à-dire ceux dont la pression limite est la plus basse à une température donnée) contiennent davantage de N_2O que les mélanges stœchiométriques.

3° Les variations du logarithme de la pression limite en fonction de l'inverse de la température absolue sont représentées par des droites parallèles d'équation :

$$\log p = \frac{A}{T} + B,$$

A étant le même pour toutes les concentrations et pour les trois séries de mélanges (N_2O-CH_4, N_2O-C_3H_8 et N_2O-C_4H_{10}) et B dépendant de la concentration.

Il résulte de ceci que la chaleur d'activation de la réaction est la même pour les trois séries de mélanges, c'est-à-dire, d'après nos résultats antérieurs [1], la même que celle de la dissociation de la molécule N_2O. Donc le mécanisme de la réaction conduisant à la naissance de la flamme doit être commun aux troix séries de mélanges étudiés. Il est par conséquent le même que celui que nous avons déjà envisagé pour les mélanges N_2O-C_3H_8, c'est-à-dire la dissociation de la molécule d'oxyde azoteux en molécules d'azote et atomes d'oxygène, suivie de l'attaque par les atomes d'oxygène de la molécule d'hydrocarbure. Un mécanisme dont l'étape initiale serait la pyrolyse de

l'hydrocarbure conduirait, pour les mélanges N_2O-CH_4, à des propriétés tout à fait différentes. Le craquage de la molécule de méthane exige, en effet, la rupture d'une liaison C-H correspondant à 87,3 kcal, tandis que le craquage des molécules de propane ou de butane exige la rupture plus facile de liaisons C-C correspondant à 58,6 kcal (4).

(1) M. Destriau et P. Laffitte, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1200; *Rev. Inst. Franç. Pétrole* (sous presse).

(2) P. L. Robinson et E. J. Smith, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 3895.

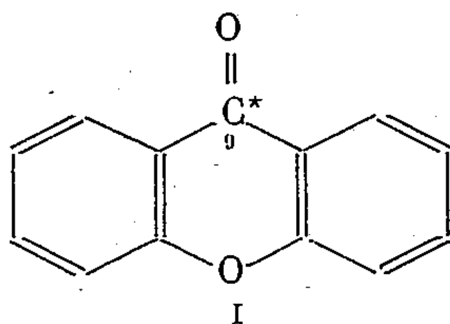
(3) E. J. Smith, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 1271; R. Kenwright, P. L. Robinson, A. B. Trenwith, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 660.

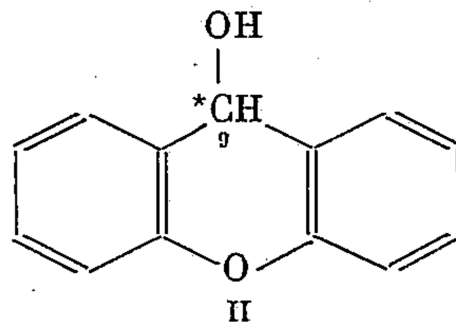
(4) L. Pauling, *The nature of the Chemical bond*, Cornell University Press, Ithaca, New-York, 1948.

(Sorbonne, Laboratoire de Chimie générale.)

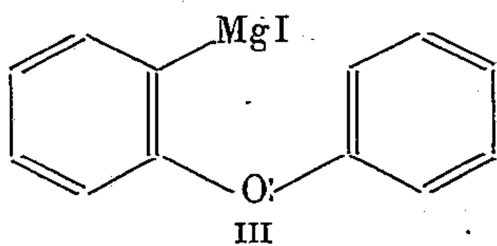
CHIMIE ANALYTIQUE. — *Xanthone et xanthydrol* [9-^{14}C]. Note (*) de MM. **Léon Velluz**, **Daniel Bertin**, **Maurice Pesez** et **René Berret**, présentée par M. Charles Dufraisse.

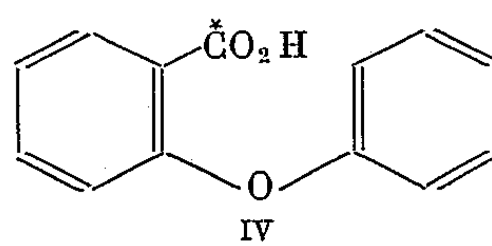
En vue d'applications analytiques, notamment au microdosage de l'urée, nous avons été conduits à effectuer la synthèse de la xanthone I, puis du xanthydrol II, l'un et l'autre étant marqués par ^{14}C en position 9.





1. La préparation met en œuvre l'*o*-phénoxyiodobenzène (1) dont le magnésien III est traité par $^{14}CO_2$. L'acide *o*-phénoxybenzoïque obtenu IV est cyclisé en xanthone [9-^{14}C], I, par le chlorure d'acétyle et l'acide sulfurique. La réduction par l'aluminium en présence de potasse fournit le xanthydrol [9-^{14}C], II. Le rendement par rapport à l'anhydride carbonique marqué est voisin de 90 %.





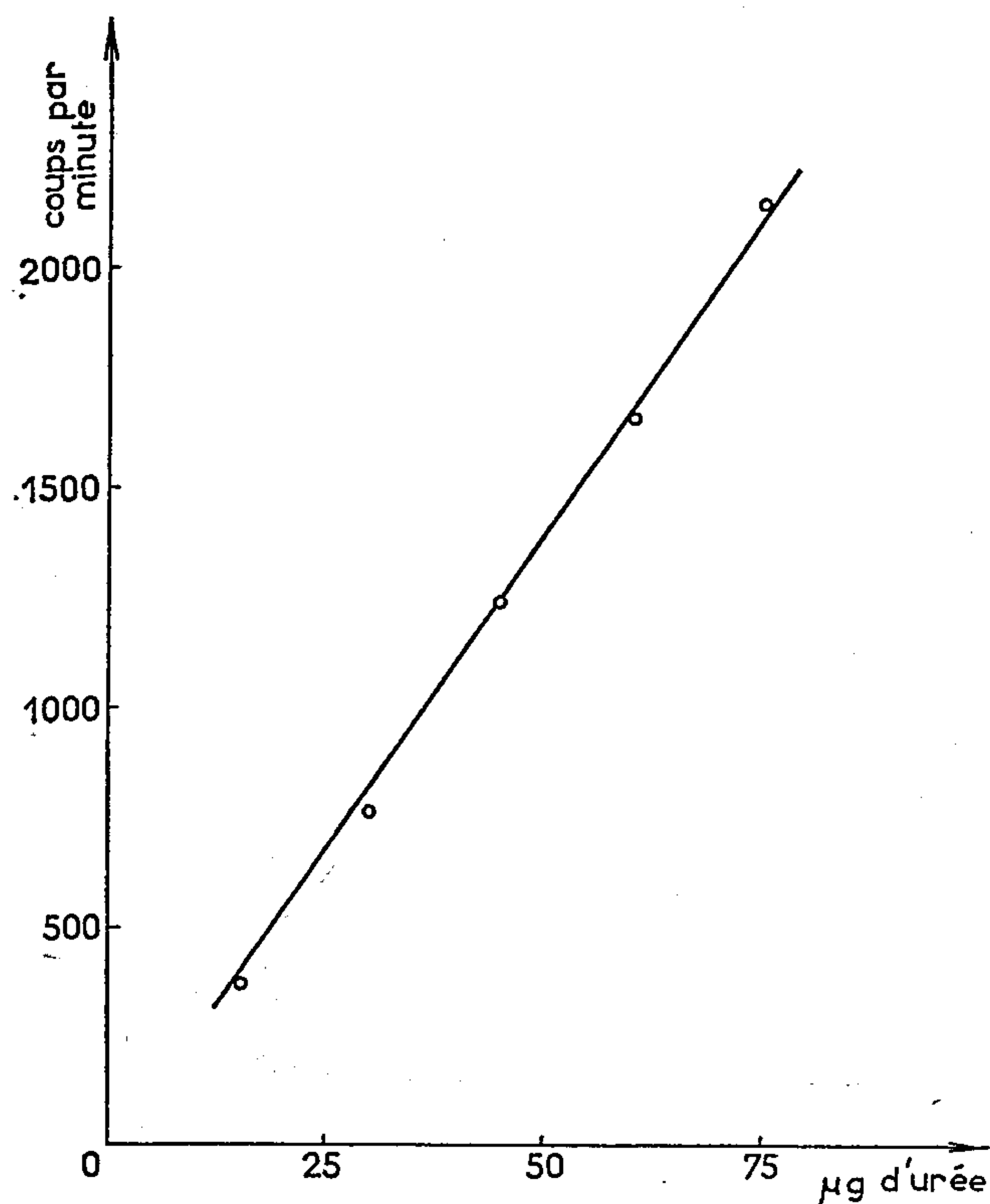
On traite, dans un ballon muni d'une agitation magnétique, 900 mg d'*o*-phénoxyiodobenzène par 88 mg de magnésium dans 15 ml d'éther anhydre. Après avoir amorcé par un léger chauffage, la réaction est complétée par un reflux.

Le ballon, qui contient le magnésien III, est relié par l'intermédiaire d'un robinet à une rampe de travail sous vide. Cette rampe comporte un générateur à anhydride carbonique marqué contenant 2 mM (395 mg) de carbonate de baryum d'une activité égale à 2,4 mc. Après mise sous vide, l'anhydride carbonique obtenu par décomposition à l'aide d'acide sulfurique concentré est purifié par sublimation à —80°. Après avoir recueilli l'anhydride carbonique, à —190° dans le ballon réactionnel, la carbonatation du magnésien est effectuée en enceinte fermée (volume 150 ml) sous vide, en agitant pendant une demi-heure à température ambiante.

Après décomposition et extraction, on isole 408 mg (95 % par rapport à l'anhydride carbonique) d'acide *o*-phénoxy-benzoïque [$^{14}CO_2H$], F 115-116°, d'activité spécifique 1,2 mc/mM.

Après reflux pendant dix minutes de 406 mg de l'acide ci-dessus dans 5 ml de chlorure d'acétyle contenant 2 % d'acide sulfurique concentré, on évapore et reprend par l'eau. On obtient ainsi la *xanthone* [9-^{14}C], F 174°, qui est réduite par 200 mg de poudre d'aluminium en présence de 7,5 ml de méthanol contenant 300 mg de potasse. Après reflux, filtration, précipitation par l'eau et cristallisation dans le méthanol aqueux, on aboutit finalement à 351 mg de *xanthydrol* [9-^{14}C], F 123-125°, d'activité spécifique 1,2 mc/mM.

2. Selon nos résultats, le xanthydrol [9-^{14}C] autorise le dosage de faibles quantités d'urée par précipitation de la dixanthylurée [9-^{14}C]. La relation entre la radioactivité du précipité et la quantité d'urée mise en œuvre se traduit par le graphique ci-après.



Radioactivité du précipité de dixanthylurée [9-^{14}C] en fonction de la quantité d'urée mise en œuvre.

La prise d'essai, choisie entre 15 et 75 µg d'urée dans 0,5 ml d'eau, est traitée par 0,5 ml d'une solution acétique à 1 % de xanthydrol [9-^{14}C] d'activité spécifique 12 µc/mM (²).

Après 1 h de repos, la dixanthylurée est isolée par centrifugation, lavée deux fois avec 1 ml d'alcool saturé de dixanthylurée, puis entraînée par trois fois 0,5 ml et déposée par centrifugation sur coupelle métallique de 8 mn de diamètre. Après décantation, le précipité est séché à 18-20° pendant 30 mn, puis à 80° pendant le même temps. La radioactivité des précipités obtenus détermine des lectures (3) dont l'écart type est inférieur à 5 %.

(*) Séance du 19 mai 1958.

(1) R. G. Clarkson et M. Gomberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 52, 1930, p. 2881.

(2) obtenue par addition de xanthydrol non marqué à une solution acétique à 1 pour 10 000 de xanthydrol d'activité spécifique de 1,2 mc/mM.

(3) effectuées pour une durée de dix minutes sur compteur Geiger-Muller et échelle automatique « Ekco ».

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et structure des métaplombates de baryum et de strontium.* Note (*) de M. Raymond Weiss, présentée par M. Georges Chaudron.

L'auteur a préparé par réaction oxydante, à l'état solide, de PbO sur $(NO_2)_2Ba$ ou $(NO_3)_2Sr$, des métaplombates de compositions respectives PbO_3Ba et PbO_3Sr. Le premier de ces composés possède une structure cubique idéale du type pérovskite, le second une structure déformée appartenant au même type.

Un mélange intime de PbO et de $(NO_3)_2Ba$ ou $(NO_3)_2Sr$ en quantités équimoléculaires est aggloméré par compression sous 50 kg/mm² puis fritté à 750° C dans un courant d'oxygène purifié et séché. La détermination de la variation de poids au cours de la calcination oxydante et le dosage du plomb tétravalent à l'aide du complexon III donnent une vérification acceptable des compositions PbO_3Ba et PbO_3Sr. L'interprétation du cliché de Debye-Scherrer de PbO_3Ba conduit à lui attribuer une structure cubique idéale du type pérovskite et un paramètre $a = 4,273 \pm 0,005$ Å (angströms absolus : Cu, $\lambda_{K_{\alpha 1}} = 1,5405$ Å). Volume de la maille : $u = 78,0$ (Å)$^3 \pm 0,5$; densité macroscopique $D_m = 8,10$ g/ml; nombre de groupes PbO_3Ba par maille : $Z = D_m u N/m = 0,975 \neq 1$, N, nombre d'Avogadro : $N = 6,06 . 10^{-23}$; m, masse du groupe $BaPbO_3$ gramme : $m = 392,57$.

Un affaiblissement systématique des réflexions hkl telles que $h+k+l$ soit impaire conduit à placer les ions Pb^{4+} au centre de la maille cubique, les ions O^{-2} aux centres des faces, lorqu'on place les ions Ba^{2+} à l'origine. La comparaison des intensités relatives mesurées et calculées confirme cette interprétation (tableau I).

Les distances interatomiques sont : Pb-O : 2,14 Å; BaO : 3,02 Å les ions O^{2-} sont en contact avec les Pb^{4+} mais pas avec les Ba^{2+} :

L'ensemble de ces propriétés structurales rattache ce métaplombate au type pérovskite.

TABLEAU I.

Interprétation du cliché de Debye-Scherrer de PbO_3Ba.

Raie n°.	N_{hkl} mesuré.	*hkl.*	N_{hkl} calculé.	I mesurée.	I calculée.
1.............	0,0550	100	0,0550	7	5,8
2.............	0,1100	110	0,1100	100	100
3.............	–	111	0,1650	–	0,1
4.............	0,2205	200	0,2200	40	43
5.............	0,2750	210	0,2750	6	6,8
6.............	0,3300	211	0,3300	80	85
7.............	0,4400	220	0,4400	35	45
8.............	0,4956	{ 300 221 }	0,4950	3,5	5
9.............	0,5503	310	0,5500	40	55
10.............	0,6052	311	0,6050	–	0,7
11.............	0,6600	222	0,6600	14	20

Anticathode de cuivre, chambre de Guinier-Seeman-Bohlin de 100 mm.

$$N_{hkl} = \frac{4\sin^2\theta}{\lambda^2}\,\theta_{hkl};$$ I, intensité relative avec $I_{110} = 100$.

L'interprétation du cliché de Debye-Scherrer du métaplombate de strontium PbO_3Sr est beaucoup plus délicate (tableau II). Si l'on fait abstraction des raies n°s 2, 6, 7, 12, 16, 17, 21, 28 qui sont faibles, on observe des groupements de raies qui rappellent les groupements caractéristiques d'une pseudo-symétrie ([1]). La colonne II du tableau II définit le réseau-limite cubique; la colonne III démontre que la symétrie vraie est orthorhombique. L'interprétation des raies faibles supplémentaires n°s 2, 6, 7, 12, 16, 17, 21, 28 établit que la maille réelle est une maille quadruple de la maille orthorhombique pseudo-cubique qui définit les réflexions figurant à la colonne III.

Voici les valeurs des paramètres cristallins relatifs à la maille pseudo-cubique (axes obliques a, b, c; h, k, l)

$$a = b = 4{,}17_6\ \text{Å}, \qquad c = 4{,}16_8\ \text{Å}, \qquad \gamma = 89^\circ 07'.$$

Les paramètres qui définissent la maille réelle valent, en axes rectangulaires (A, B, C'; H, K, L')

$$A = 5{,}864\ \text{Å} \pm 0{,}005, \qquad B = 5{,}949\ \text{Å}, \qquad C' = 8{,}336\ \text{Å}.$$

Le volume de la maille est $U = 290{,}8\,(\text{Å})^3$, la densité macroscopique $D_m = 7{,}76$ g/ml et le nombre de groupes SrO_3Pb par maille : $Z = 3{,}98$ très voisin de 4.

Le tableau II fait apparaître les extinctions systématiques des réflexions (HOL') telles que H + L' soit impaire et (OKL') telles que K soit impaire. Les groupes spatiaux possibles sont $Pbnm = D_{2h}^{16}$ et $Pb2_1n = C_{2v}^{9}$ ([2]) qui dif-

fèrent seulement par la présence (Pbnm) ou l'absence d'un centre de symétrie impossible à déceler avec les seuls rayons X.

TABLEAU II.

Interprétation du cliché de Debye-Scherrer de PbO_3Sr.

Raie nº.	N_{hkl} mesuré.	*hkl*.	*hkl* Z = 1.	HKL Z = 2.	HKL′ Z = 4.	N calculé.
1...	0,0576	100	100 010 001	110 001	110 002	0,0575 0,0578
2...	0,0720	–	–	–	111	0,0720
3...	0,1135	–	$\bar{1}10$	020	020	0,1133
4...	0,1155	110	101	111	112	0,1153
5...	0,1170	–	110	200	200	0,1168
6...	0,1450	–	–	–	210	0,1452
7...	0,1605	–	–	–	211	0,1596
8...	0,1715	111	$\bar{1}11$	021	022	0,1711
9...	0,1750	–	111	201	202	0,1746
10...	0,2305	–	200 020	220	220	0,2301
11...	0,2315	–	002	002	004	0,2312
12...	0,2450	–	–	–	221	0,2446
13...	0,2845	–	$\bar{2}10$	130	130	0,2841
14...	0,2895	210	201 102	221 112	222 114	0,2880 0,2890
15...	0,2920	210	210	310	310	0,2912
16...	0,2990	–	–	–	131	0,2985
17...	0,3060	–	–	–	311	0,3056
18...	0,3415	–	$\bar{2}11$	131	132	0,3419
19...	0,3450	211	$\bar{1}12$	022	024	0,3445
20...	0,3490	–	112 211	202 311	204 312	0,3478 0,3490
21...	0,4140	–	–	–	133	0,4141
22...	0,4535	–	$\bar{2}20$	040	040	0,4535
23...	0,4610	220	202	222	224	0,4612
24...	0,4675	–	220	400	400	0,4675
25...	0,5110	–	$\bar{2}21$ $\bar{1}12$	041 132	042 134	0,5115
26...	0,5170	221 300	300 030	330	330	0,5154 0,5174
27...	0,5245	–	212 221	312 401	314 402	0,5232 0,5253
28...	0,5320	–	–	–	331	0,5318

Les réflexions HKL′ telles que soit L′ soit H + K soit impaire sont faibles, ce qui indique une légère déformation du réseau par rapport à la symétrie cubique idéale.

L'ensemble de ces constatations est en accord avec les règles de Goldschmidt ([3]) et de Megaw ([4]). Nous confirmons et complétons également l'étude récente de Hoppe et Blinne ([5]).

(*) Séance du 19 mai 1958.

([1]) FAIVRE R., *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 1254; *Arch. Origin. C. N. R. S.*, 1950, C. Doc. nº 308.

([2]) *International Tables for X Ray Crystallography*, I, p. 119 et 151.

([3]) GOLDSCHMIDT, *Geochem. Vert. Elem.*, 12-13, 1927.
([4]) H.-D. MEGAW, *Nature*, 155, 1945, p. 484.
([5]) R. HOPPE et K. BLINNE, *Z. anorg. allg. Chem.*, 293, nos 5-6, 1958, p. 251.

(*Faculté des Sciences et École Nationale Supérieure de la Métallurgie et de l'Industrie des Mines, Nancy.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Deux nouveaux alcaloïdes stéroliques : la funtumine et la funtumidine.* Note de MM. **MAURICE-MARIE JANOT**, **KHUONG HUU QUI** et **ROBERT GOUTAREL**, transmise par M. Marcel Delépine.

La funtumine et la funtumidine ont été retirées du *Funtumia latifolia* Stapf (Apocynacées). Les méthodes de dégradation permettent d'attribuer à la première la formule de l'amino-3α alloprégnane one-20 et à la seconde celle d'une dihydrofuntumine.

Les *Funtumia* (Apocynacées) sont des arbres originaires de l'Afrique équatoriale et occidentale. Nous avons reçu en provenance de Sérédou ([1]) des échantillons de *Funtumia latifolia* Stapf dans lesquels les réactions des alcaloïdes se sont montrées fortement positives.

Les rendements en alcaloïdes totaux ont été : pour les racines 0,16 %, pour les tiges 0,40 % et pour les feuilles 4,4 %. La présente Note ne porte que sur les alcaloïdes issus des feuilles en raison de la richesse de celles-ci en ces principes.

Pour 1 kg de feuilles, les alcaloïdes totaux donnent facilement 25 g de chlorhydrates bruts cristallisés. Des bases correspondantes, purifiées par chromatographie, on peut séparer, à côté d'alcaloïdes accessoires, deux bases principales, la funtumine (12 à 15 g) et la funtumidine (3 à 4 g) respectivement par élution au benzène et à l'éther et par élution à l'acétate d'éthyle.

La *funtumine*, F 123°, $[\alpha]_D + 95°$ ($CHCl_3$, $c = 1,72$) répond à la formule $C_{21}H_{35}ON$, calculé %, C 79,44; H 11,11; N 4,41; trouvé %, C 79,52; H 10,97; N 4,26. Elle est soluble dans les solvants organiques usuels et cristallise en aiguilles prismatiques, de l'acétate d'éthyle.

Le chlorhydrate F 280°, $[\alpha]_D + 60°$ (CH_3OH, $c = 0,67$), soluble dans le chloroforme, cristallise dans le mélange chloroforme-acétone et répond à la formule $C_{21}H_{35}ON$, ClH, 1/2 OH_2 : calculé %, C 69,48; H 10,27; N 3,86; O 6,61; Cl 9,77; trouvé %, C 69,8; H 10,1; N 3,9; O 6,9; Cl 10,1.

Par acétylation on obtient un dérivé neutre N-acétylé, F 240°, $C_{23}H_{37}O_2N$, calculé %, C 76,83; H 10,37; O 8,9; N 3,9; trouvé %, C 76,6; H 10,2; O 9,1; N 4,2.

Le pK de la funtumine 9,18 est conforme à celui d'une amine primaire; P. M. : calculé 317,5; trouvé 322.

Le spectre ultraviolet est pratiquement transparent. Le spectre infrarouge

présente une importante bande C=O à 1706 cm^{-1} ainsi que les vibrations caractéristiques de NH_2. Le spectre infrarouge du chlorhydrate de funtumine comporte une importante bande à 2040 cm^{-1} correspondant à la vibration NH_3^+; celui de la N-acétylfuntumine est caractérisé par une bande CONH à 1650 cm^{-1}. On peut conclure à la présence, dans la molécule de la funtumine, d'une fonction amine primaire et d'un groupe carbonyle.

L'existence du groupe carbonyle est démontrée par l'obtention d'une oxime F 221° et par la réduction en CH_2 par la méthode de Wolff-Kishner conduisant à la dihydrodésoxofuntumine F 163°.

La formule brute de cette dernière est établie par l'obtention de la N-benzylidène-dihydrodésoxofuntumine F 140°, $C_{28}H_{41}N$: calculé %, C 85,87; H 10,55; N 3,58; trouvé %, C 85,86; H 10,60; N 3,59, ce qui confirme, de plus, la présence d'un groupe NH_2 dans la funtumine.

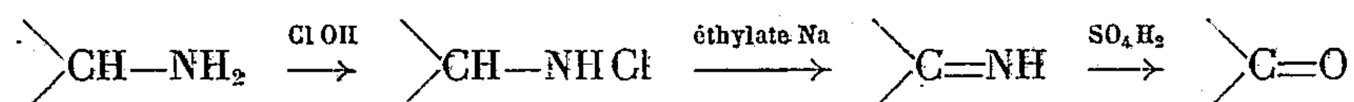
La structure de la funtumine correspond à l'amino-3α allopregnane one-20 ([1]), ce qui est démontré comme suit :

a. La funtumine, diméthylée par l'aldéhyde formique et l'acide formique, conduit à la N-diméthylfuntumine, F 128°, $C_{23}H_{39}ON$; calculé %, C 79,94; H 11,38; N 4,05; trouvé %, C 79,80; H 11,33; N 3,89. Le dérivé diméthylé est transformé par la méthode de Wolff-Kishner en N-diméthyldihydrodésoxofuntumine, F 108°; $[\alpha]_D$ +15°,6 ($CHCl_3$, $c = 1,15$); $C_{23}H_{41}N$; calculé %, C 83,31; H 12,46; N 4,22; trouvé %, C 83,07; H 12,61; N 4,29.

b. La même N-diméthyldihydrodésoxofuntumine F 108° a été préparée à partir de la dihydrodésoxofuntumine, par méthylation au moyen de l'aldéhyde formique et de l'acide formique (trouvé %, C 83,05; H 12,30; N 4,18).

La N-diméthyldihydrodésoxofuntumine, obtenue par deux voies différentes, présente les mêmes constantes physiques que le N-diméthyl-3α allopregnane préparé par Haworth. La funtumine possède donc bien le squelette de l'allopregnane et la fonction amine primaire est en position 3-α.

c. Le groupe carbonyle est placé sur le carbone 20 de l'allopregnane; en effet : d'une part la vibration C=O à 1706 cm^{-1} correspond à celle relevée dans la bibliographie pour une telle position et d'autre part l'allopregnane-dione-3.20 est obtenue selon la suite des réactions



$$>CH-NH_2 \xrightarrow{ClOH} >CH-NHCl \xrightarrow{\text{éthylate Na}} >C=NH \xrightarrow{SO_4H_2} >C=O$$

Le dérivé obtenu est bien identique à l'allopregnane dione-3.20, F 201, $[\alpha]_D$ +115 ± 5°. Le spectre infrarouge est identique à celui donné par le produit de référence : C=O à 1710 cm^{-1} et région 1400 à 700 cm^{-1}.

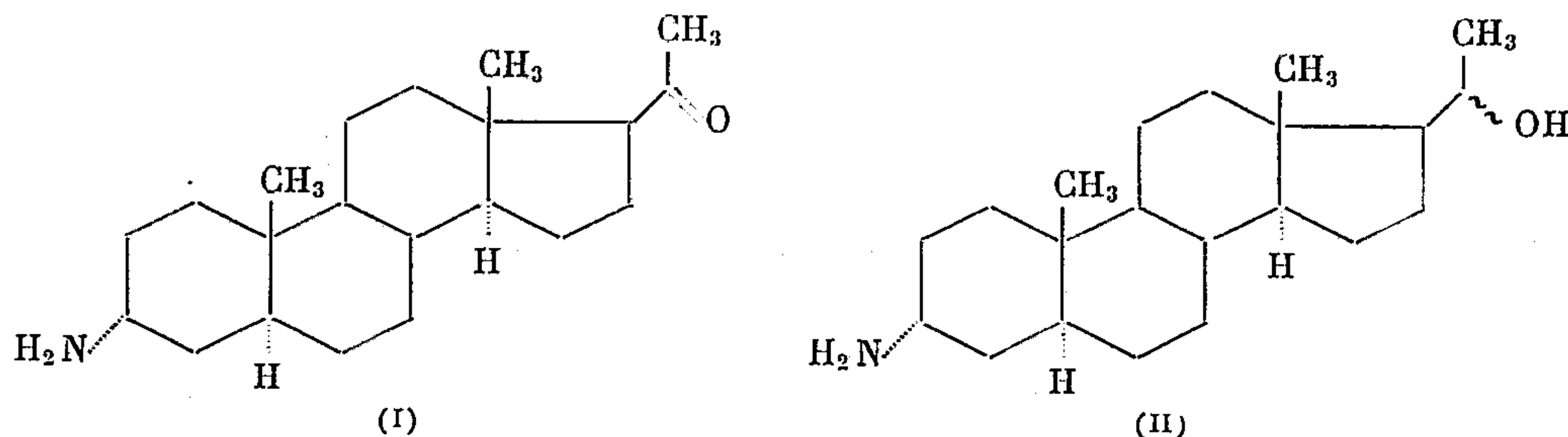
La funtumidine F 182°, $[\alpha]_D$ +10° ($CHCl_3$, $c = 1,5$) cristallise de l'acétate d'éthyle, solvant dans lequel elle est moins soluble que la funtumine; elle peut être facilement sublimée à 160° (sous 0,01 mm/Hg).

Sa formule correspond à $C_{21}H_{37}ON$: calculé %, C 78,94; H 11,67; N 4,38;

trouvé %, C 78,67; 78,80; H 11,61; 11,64; N 4,29; 4,29; pK 9,28, P. M. : calculé 319,5, trouvé 324. Le spectre ultraviolet est transparent et le spectre infrarouge présente les vibrations caractéristiques de NH_2 et de OH. Il n'y a pas de bande C=O. Le spectre infrarouge du chlorhydrate présente une bande très nette à 2 080 cm^{-1} correspondant à NH_3^+. Ce chlorhydrate peut être séparé de celui de funtumine en raison de son insolubilité relative dans le chloroforme.

La funtumidine qui possède un NH_2 et un groupe OH se présente comme une dihydrofuntumine et de fait, par oxydation chromique, elle conduit à la funtumine.

La funtumidine est donc un amino-3α allοprégnane-ol-20 (II). Seule reste à déterminer la configuration du carbone 20 porteur de la fonction alcool secondaire. En effet, la réduction de la funtumine par le borohydrure de potassium conduit à une dihydrofuntumine F 167°, dont le spectre infrarouge voisin de celui de la funtumidine en diffère cependant légèrement. Ce dérivé dihydrogéné est soit un èpimère de la funtumidine, soit un mélange des formes 20α et 20β.



D'autres alcaloïdes stéroliques porteurs d'une fonction amine primaire ont déjà été décrits, par exemple l'hollarhimine ([1]) qui est un diamino-3β 20 α-prégnène-5.6 ol-18.

Ces alcaloïdes peuvent constituer une matière première et une voie d'accès pour la synthèse d'hormones stéroïdes et en particulier ceux issus des *Funtumia*, en raison de la teneur considérable des feuilles en ces principes.

([1]) Envoi de M. Lalande, directeur du secteur expérimental d'exploitation agricole et industrielle du quinquina.

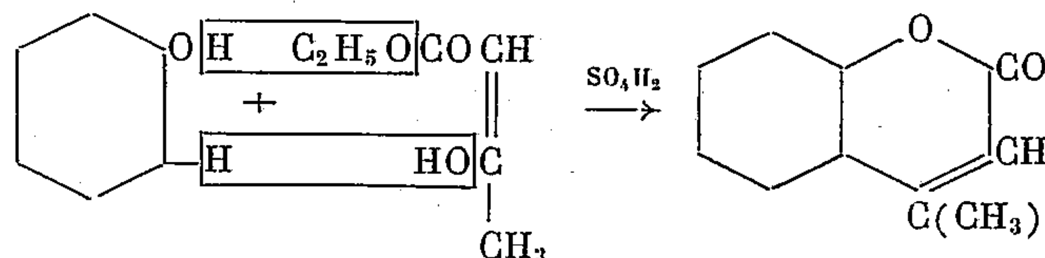
([1]) H. Favre, R. D. Haworth, J. Mc Kenna, R. G. Powell et G. H. Whitfield, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 1115; V. Cerny et F. Šorm, *Coll. Czechoslov. Commun.*, 20, 1955, p. 1473 et 1484; 22, 1957, p. 76; *voir* aussi H. Rostock et E. Seebeck, *Helv. Chim. acta*, 41, 1958, p. 11.

(*Faculté de Pharmacie, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action catalytique des échangeurs d'ions dans la réaction de Pechmann et de Knoevenagel.* Note (*) de M. **Pierre Mastagli** et Mme **Nadezda Andric**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs montrent qu'on peut commodément remplacer dans la réaction de Pechmann l'acide sulfurique par des échangeurs de cations et les amines, dans la réaction de Knoevenagel, par les échangeurs d'anions pour aboutir au cycle de la coumarine.

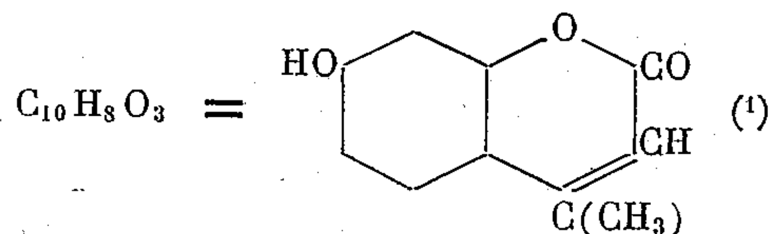
La réaction de Pechmann consiste à faire réagir en présence d'acide sulfurique soit un ester β-cétonique soit de l'acide malique sur un phénol pour aboutir à des dérivés de la coumarine selon l'équation suivante :



Nous avons pensé qu'il était possible de remplacer l'acide sulfurique par un catalyseur solide, dans le cas précis par l'« IRC-120 » échangeur de cations provenant de la sulfonation de la styrolène.

Préparation de la 4-méthyl-7 hydroxycoumarine :

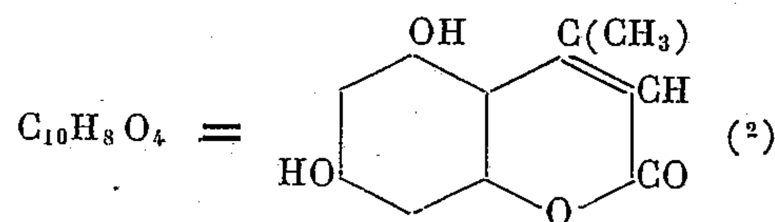
$C_{10}H_8O_3$ =



Dans un ballon à deux tubulures, surmonté d'un réfrigérant ascendant, on introduit un mélange de 11 g de résorcine, 13 g d'acétylacétate d'éthyle et 7,5 g d'échangeurs de cations et on chauffe 2 h à 98°. Après refroidissement, on filtre pour éliminer les échangeurs et l'on précipite le produit formé en ajoutant de l'eau au filtrat. Recristallisé dans l'alcool dilué, le produit, qui d'ailleurs cristallise avec une molécule d'eau, fond à 184-186° (après avoir perdu l'eau vers 110°). Rdt 1,1 g.

Préparation de la 5.7-dihydroxy-4 méthyl-coumarine :

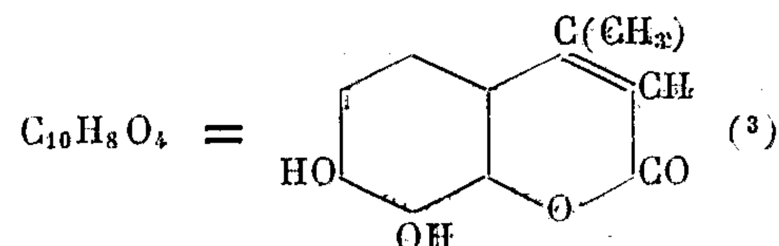
$C_{10}H_8O_4$ =



On chauffe pendant 1 h 30, 10 g de phloroglucine, 10 g d'acétylacétate d'éthyle et 12 g d'échangeurs de cations à 92-100° Le produit formé devien déjà solide à chaud.

Recristallisé dans l'alcool, il fond à 290-295°. Rdt 1,1 g.

Préparation de la 7.8-dihydroxy-4 méthyl-coumarine :

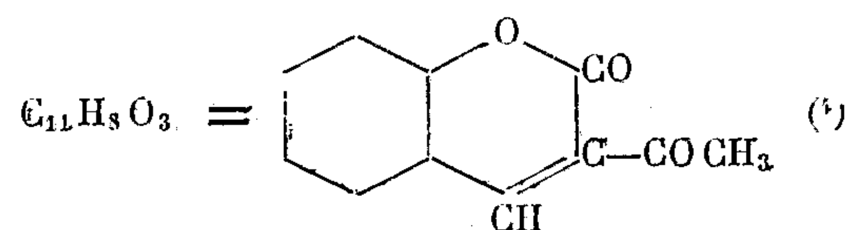


10 g de pyrogallol, 10 g d'acétylacétate d'éthyle et 6 g d'échangeurs de cations donnent au bout de 2 h de chauffage à 92-100°, 0,1 g de produit qu'on précipite par l'eau.

Recristallisé dans l'alcool dilué, il fond à 233-235°.

Toute proche de la réaction de Pechmann est celle de Koenvenagel qui conduit non plus en milieu acide mais en milieu alcalin à partir de phénols ortho-carbonylés aux coumarines substituées.

Préparation de la 3-acétocoumarine :

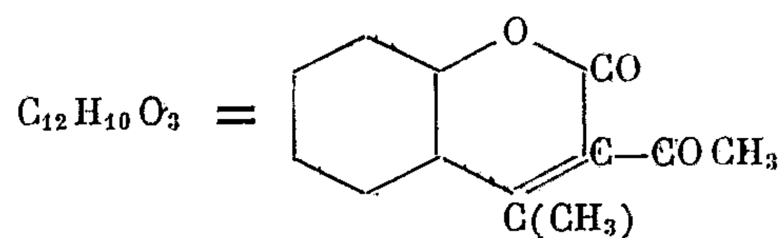


On laisse un mois, à la température ordinaire un mélange de 12 g d'aldéhyde salicylique, 13 g d'acétylacétate d'éthyle et 12 g d'échangeurs d'anions. Les cristaux formés sont solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool à chaud, d'où ils précipitent à froid. La partie du produit qui cristallise dans l'alcool fond à 111-113° tandis que celle de l'eau chaude fond à 113-117°. Rdt 13,5 g.

Un autre essai qui a été effectué à chaud nous a donné un rendement beaucoup plus faible :

On chauffe durant 3 h à 75-85° un mélange de 6 g d'aldéhyde, 6,5 g d'écatylacétate d'éthyle et 3,75 g d'échangeurs d'anions, on laisse refroidir et l'on filtre. Au bout de très peu de temps le filtrat se solidifie. On filtre encore une fois pour éliminer complètement le reste du liquide. Recristallisé dans l'eau ou dans l'alcool le produit devient pur. Rdt 1,1 g.

Préparation de la 4-méthyl-3 acétocoumarine :



Le mélange de 8 g d'o-hydroxyacétophénone, 8 g d'acétylacétate d'éthyle et 5 g d'échangeurs d'anions chauffé 4 h à 100-107°, puis distillé plusieurs fois sous vide, donne comme résidu un solide qui représente le produit de conden-

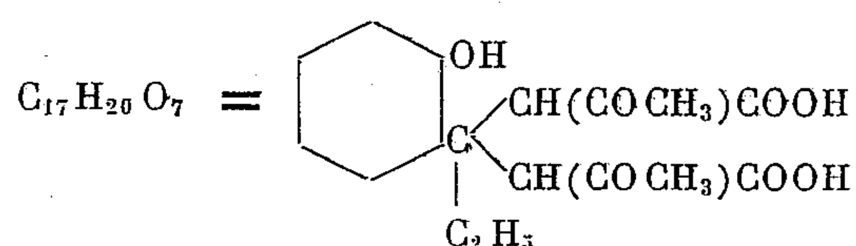
sation. Pour le purifier on procède à une cristallisation dans l'alcool dilué et ensuite à plusieurs recristallisations dans l'eau.

Il fond à 97-98°. Rdt 0,25 g.

Analyse :

	C.	H.	O.
Calculé (%).....................	71,2	4,35	23,76
Trouvé (%).....................	70,78	5,22	24,22

β-éthyl-β-(6-hydroxyphényl)-di (α-acétyl-acide acétique) :



On emploie le même procédé que dans le cas de l'*o*-hydroxyacétophénone, mais à partir de 10 g d'*o*-hydroxypropiophénone, 10 g d'acétylacétate d'éthyle et 6 g d'échangeurs d'anions. Purifié par plusieurs cristallisations dans l'alcool, le produit fond à 102-105°. Il cristallise aussi dans l'eau avec le même point de fusion. Rdt 0,6 g. P. M. (dosage de l'acidité) calculé pour deux fonction acides 340; P. M. T. 336.

Analyse :

	C.	H.	O.
Calculé (%).................	60,7	5,9	33,3
Trouvé (%).................	58,87	5,0	36,35

Conclusion. — Pour conclure, il est possible de remplacer l'acide sulfurique dans la réaction de Pechmann par les échangeurs de cations forts acides, et dans celle de Knoevenagel, les amines par les échangeurs d'anions forts basiques, pour aboutir à des dérivés de la coumarine, exception faite pour l'*o*-hydroxypropiophénone qui donne un diacide où il n'y a pas de cyclisation coumarinique, alors que l'adéhyde salicilique et l'orthohydroxyacétophénone y aboutissent. Nous continuerons à étendre cette étude à d'autres cétones phénoliques.

(*) Séance du 19 mai 1958.

(1) PECHMANN, *Ber. Chem. Gesells.*, 17, 1884, p. 531.

(2) PECHMANN et COHEN, *Ber.*, 17, 1884, p. 2189.

(3) PECHMANN et DUISBERG, *Ber.*, 16, 1883, p. 2177.

(4) KNOEVENAGEL, *Ber.*, 31, 1894, p. 732.

(*Institut catholique, à Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le nimbostérol*. Note (*) de M[mes] **Geneviève Brocheré-Ferréol**, **Judith Polonsky** et M. **Chittaranjan Mitra**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Le nimbostérol est identique au β-sitostérol. La nimbostérine est le β-D-glucoside du β-sitostérol.

Au cours de l'étude chimique des constituants des fleurs d'une Méliacée, *Melia Azadirachta* (¹), l'un de nous a isolé, entre autres, un composé F 137°, $[\alpha]_D$-74° (dans le chloroforme), appelé nimbostérol, ainsi que son glucoside, la nimbostérine, F 294°. Le nimbostérol a aussi été isolé d'autres parties de cette même plante : les écorces des racines et du tronc (²), (³).

Le nimbostérol donne une coloration bleu vert avec le réactif de Liebermann-Burchardt et un digitonide cristallisé. L'analyse élémentaire indiquait une formule brute $C_{20}H_{34}O$. L'analyse de l'acétate F 128° paraissait confirmer cette formule brute; il semblait donc s'agir d'un nouveau stérol.

L'hydrolyse acide de la nimbostérine par ClH à 5 % fournit un aglycone F 137°, présentant les mêmes caractéristiques que le nimbostérol et une partie hydrosoluble réduisant la liqueur de Fehling.

Récemment, en étudiant les constituants de l'écorce d'une autre Méliacée, *Khaya Sénégalensis*, nous avons isolé, parmi d'autres substances, un stérol F 139-140° $[\alpha]_D$-37° (C = 0,7, chloroforme), ainsi que son glucoside F 285°. Ce stérol s'est avéré identique au nimbostérol isolé de *Melia Azadirachta*. En effet, on n'observe pas de dépression de point de fusion du mélange des deux composés et leurs deux spectres infrarouges sont identiques, (*fig.* 1, courbes *a* et *b*).

Les premières analyses de ce stérol correspondaient bien à une formule : $C_{20}H_{34}O$, calculé %, C 82,69; H 11,80; trouvé %, C 82,68; H 12,09. Mais les analyses de plusieurs de ses dérivés n'étaient pas en accord avec cette formule brute. Supposant que ce stérol pouvait être hygroscopique et cristalliser avec de l'eau, nous avons répété l'analyse dans des conditions parfaitement anhydres. Les résultats s'accordent alors avec la formule $C_{29}H_{50}O$, calculé %, C 83,99; H 12,15; trouvé %, C 84,06 et 83,78; H 11,55 et 11,78. Cette formule a d'ailleurs été confirmée par analyse par *spectrométrie de masse* effectuée par M. le professeur Stenhagen, à Uppsala.

L'analyse de l'acétate F 129-130°, $[\alpha]_D$-40° est en bon accord avec la formule $C_{31}H_{52}O_2$. Le benzoate fond à 142-144°. L'oxydation chromique conduit à une dicétone α-β, insaturée F 162-164°, $C_{29}H_{46}O_2$, calculé %, C 81,63; H 10,87; trouvé %, C 81,58; H 10,30; (λ_{max} ultraviolet 250 mμ, log ε = 4,07).

Des constantes du nimbostérol et de ses dérivés semblaient le rapprocher du β-sitostérol. La comparaison avec un échantillon authentique de β-sito-

stérol a montré leur identité. En effet, on n'observe pas de dépression du point de fusion en mélange et leurs spectres infrarouges sont rigoureusement identiques comme le montre la figure 2, courbes *a* et *b*.

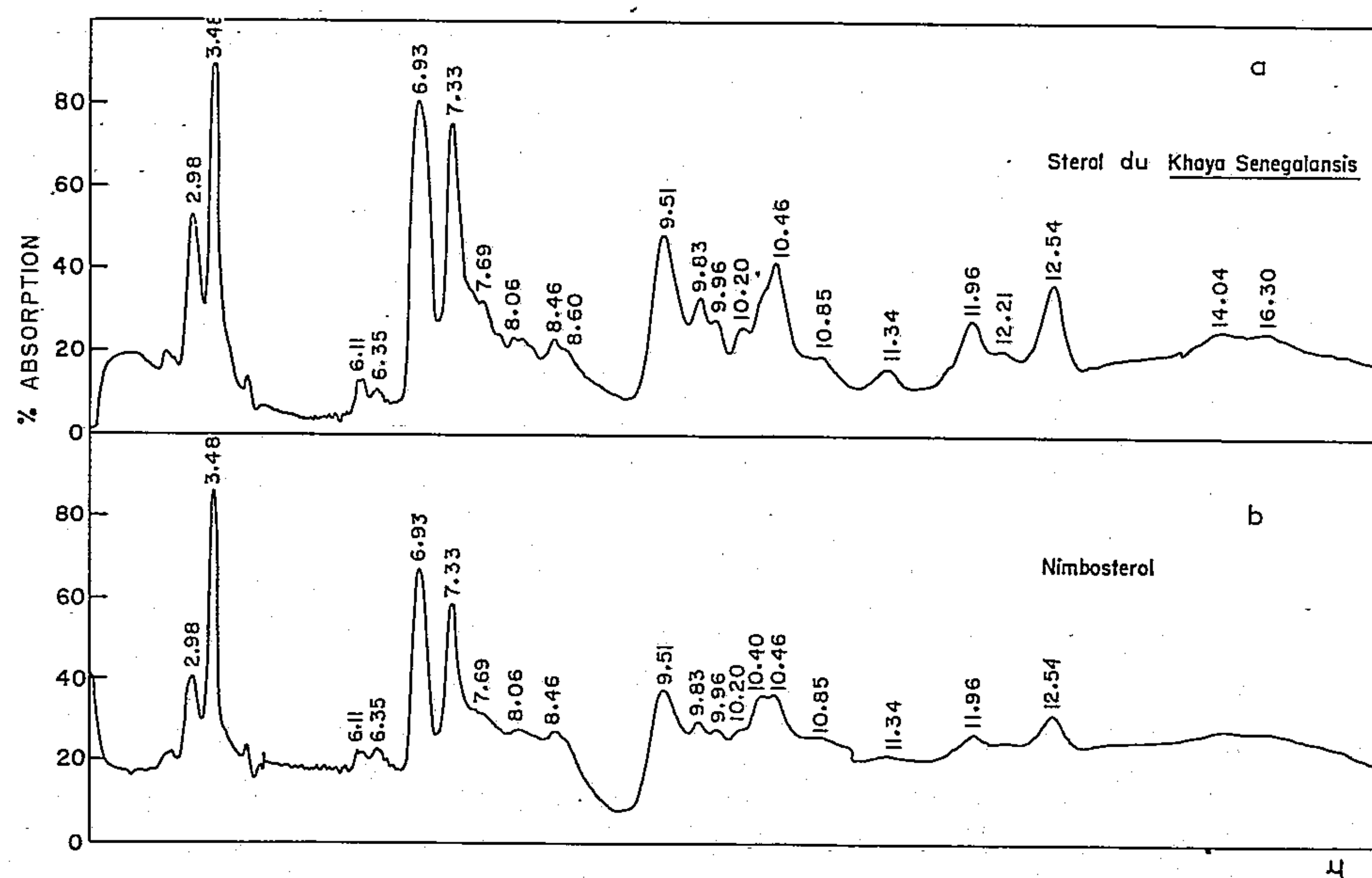


Fig. 1.

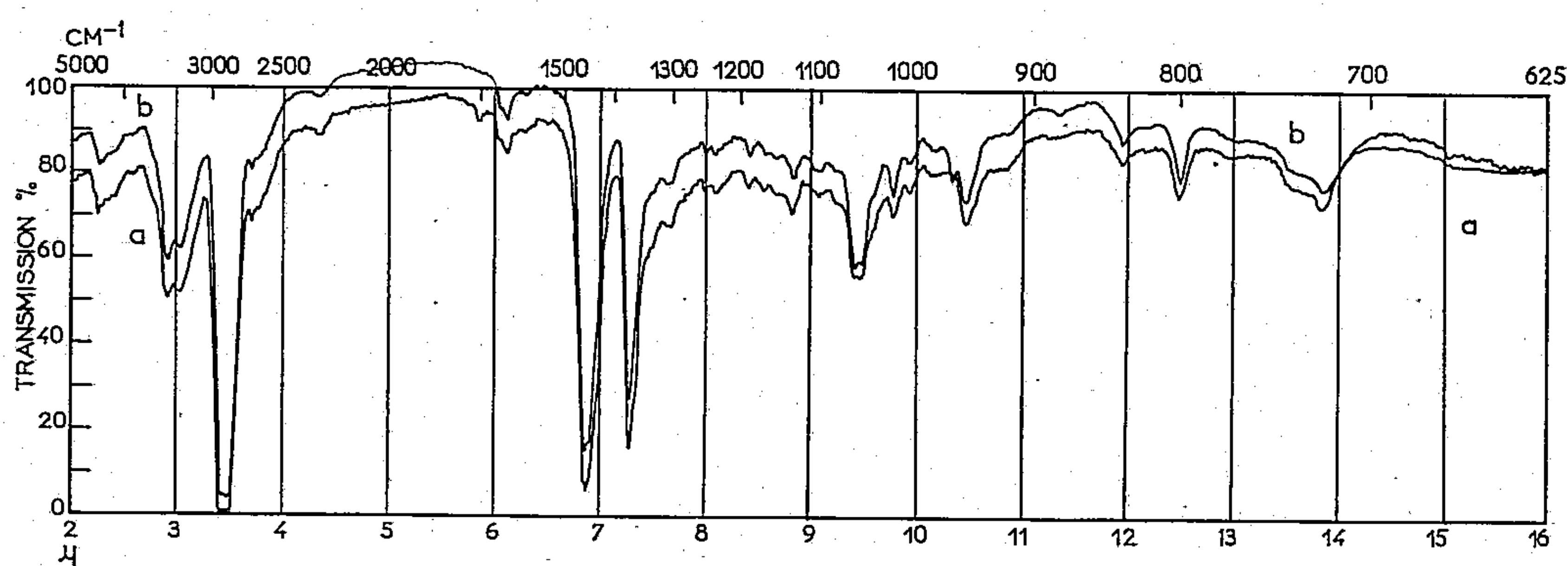


Fig. 2.

La partie glucidique de la nimbostérine est constituée par du glucose que nous avons identifié par chromatographie sur papier dans deux systèmes de solvants (isopropanol, 60; acide acétique, 30; eau, 10) et (alcool isoamylique, 7; pyridine, 7; eau 6), ainsi que par une chromatographie bidimensionnelle (alcool isoamylique, 7; pyridine, 7; eau, 6 puis isopropanol, 60; acide acétique, 30; eau, 10). La révélation a été effectuée par le phtalate acide d'aniline.

Conclusion. — Le nimbostérol est identique au β-sitostérol. La nimbostérine est le β-D-glucoside de β-sitostérol.

(*) Séance du 19 mai 1958.

(1) C. MITRA, P. N. RAO, S. BHATTACHARJI, et S. SIDDIQUI, *J. Sc. Ind. Research*, 6 B, 1947, p. 19.

(2) C. MITRA, P. N. RAO et S. SIDDIQUI, *J. Sc. Ind. Research*, 12 B, 1953, p. 152.

(3) S. BHATTACHARJI, C. MITRA et S. SIDDIQUI, *J. Sc. Ind. Research*, 12 B, 1953, p. 154.

(*Institut de Biologie physicochimique, Paris et National Chemical Laboratory, Poona India.*)

GÉOLOGIE. — *Des bancs de goémon fossile.*

Note (*) de M. **ROBERT FEYS**, transmise par M. André Duparque.

Une ancienne théorie, due à Mohr, attribuait la formation de la houille à un dépôt d'algues, sur le fond de la mer. Cette théorie est aujourd'hui abandonnée et ne présente plus qu'un intérêt historique. Nulle part, en effet, des dépôts d'algues en voie de carbonisation n'ont pu être observées actuellement dans des conditions analogues. En outre, tous les charbons étudiés se sont montrés formés de débris de végétaux terrestres. Mais on peut se demander si, conformément aux idées de Cornet (1), des dépôts d'algues ne pourraient pas, dans certaines conditions, donner lieu à des roches charbonneuses.

Sur le littoral breton, dans la région des « abers », existent des dépôts fossiles de goémon. J'en ai observé dans plusieurs anses des côtes Nord du Finistère, entre Lannillis et Brignogan, et notamment sur les grèves de Kerlouan, du Vougot et de Guissény. Si l'on n'y prête attention, ils peuvent d'ailleurs facilement être confondus avec des vestiges de tourbières terrestres plus ou moins submergées, elles-mêmes très fréquentes sur le littoral breton.

Ces dépôts sont formés de deux constituants macroscopiques :

— une masse colloïdale amorphe, de couleur brun foncé à noir. La consistance en est, soit mucilagineuse (c'est le cas des échantillons prélevés à marée basse loin des terres et qui sont gorgés d'eau), soit sèche, dure et cassante (c'est le cas des dépôts récoltés dans le sable sec au pied des dunes). Cette fraction, soluble dans la potasse, donne un liquide de coloration brune intense due aux acides humiques et laisse un résidu où l'on reconnaît, entre autres, des spores et pollens de végétaux terrestres et des appendices de petits crustacés littoraux;

— des algues desséchées et comprimées dont des parties restent macroscopiquement reconnaissables, telles que flotteurs et crampons. Ces restes sont brun jaunâtre à brun foncé. Quand ils dominent, la roche a un aspect de carton. Il semble exister tous les termes de passage de l'un à l'autre de ces constituants, qui traduiraient une évolution plus ou moins avancée.

Ce produit est léger s'il est pur. Le plus souvent il est mélangé à du sable qui peut s'insinuer dans des fentes de dessiccation à la manière de petits filons clastiques, ou bien être épars dans une masse mucilagineuse amorphe, de façon à constituer une sorte de grès à ciment organique. On rencontre aussi des galets de la taille du poing emprisonnés dans la masse.

Quoique peu dure, cette roche résiste assez bien en affleurements, comme si le choc des agents érosifs était amorti par l'élasticité du feutrage végétal et de la substance colloïdale. Sur les grèves, les vagues viennent constamment attaquer en petites falaises les affleurements exondés, qui se trouvent partiellement dégagés au milieu du sable. Des éléments sont arrachés et se retrouvent plus loin en galets parfaitement arrondis.

Les bancs ainsi dégagés sur les grèves ont ordinairement une épaisseur de 20 à 40 cm, sur une longueur visible de plusieurs dizaines de mètres. On les observe depuis le pied des dunes jusqu'aussi loin que le permet le retrait des plus grandes marées. Une estimation intéressante de l'importance de ces sédiments a été fournie par Bobierre, pharmacien de la Marine à Brest qui, en 1850, décrivait avec beaucoup de précision un dépôt similaire dans la commune de Kerouan ([2]). Bobierre donnant des analyses, notait que la quantité d'azote — 18 % — est beaucoup plus élevée que dans n'importe quelle tourbe véritable, et proposait de l'utiliser pour fabriquer des engrais. « L'ensemble — écrivait-il — occupe une longueur de 1500 m environ. On peut, sans exagérer, évaluer à 100 000 hl la quantité de cette singulière substance qui s'avance dans la mer jusqu'à 800 m environ et dont les grandes marées permettent d'apprécier l'énorme développement. » Dans ce gisement, comme dans ceux que j'ai observés, il ne doit d'ailleurs pas s'agir d'un manteau continu mais d'une aire, plus ou moins vaste suivant les anses, où ces dépôts sont fréquents quoique discontinus.

L'origine en est claire : à chaque marée, le flux charrie et dépose en bordure du littoral des algues arrachées aux fonds rocheux, en accumulations importantes, surtout après les périodes de tempête. De nos jours, les indigènes recueillent systématiquement ce goémon, le traînent hors de portée du reflux et le vendent à l'industrie, ou bien l'utilisent comme engrais. Autrefois, ces dépôts devaient être dispersés par les vagues au fur et à mesure de l'accroissement de la masse. Mais dans certaines anses, la disposition des rochers s'opposant à leur évacuation, ils ont été enfouis, compactés sous le sable et fossilisés.

Il s'agit donc d'un sédiment charbonneux allochtone. Il est peu fréquent et très localisé, mais ne doit pas être exceptionnel puisque X. Stainier a signalé des dépôts en voie d'humification analogues dans l'anse de Porto-Botte, en Sardaigne (3). Sans doute faut-il en rapprocher les charbons signalés en divers points du Dévonien de l'Eifel et des Ardennes (4) et considérés comme résultant de l'accumulation d'algues marines, à cause notamment de l'abondance d'*Haliserites dechenianus*, fossile rapporté par Schimper aux Fucacæ (5).

(*) Séance du 19 mai 1958.

(1) J. Cornet, *Géologie*, III, *La formation des charbons et des pétroles*, Mons, 1913.

(2) A. Bobierre, *Comptes rendus*, 31, 1850, p. 51.

(3) X. Stainier, *Revue des questions scientifiques*, janvier 1912, p. 274.

(4) R. Anthoine et Tétiaeff, *Ann. Soc. Géol. Belgique*, 38, 1911, p. B 331-B 335.

(5) W. Ph. Schimper, *Traité de Paléontologie végétale*, 1, 1869, p. 185 et pl. 2, *fig.* 1.

RADIOGÉOLOGIE. — *Sur une variation brusque et limitée de la radioactivité d'un massif granitique.* Note de MM. **Marcel Roubault** et **René Coppens**, transmise par M. Francis Perrin.

Une variation brusque d'activité d'un massif granitique met en évidence deux bandes de plusieurs centaines de mètres de longueur et de 3 ou 4 m de largeur, se rejoignant en Y et dont l'activité atteint 140 c/s AVP. Les alignements repérés pouvaient faire songer à l'existence de filons uranifères. Il ne s'agit, en réalité, que d'une concentration de monazite.

On admet que les roches acides ont des teneurs en U et en Th de 4 et 12 parties par million, mais ces valeurs peuvent varier considérablement, d'un point à un autre d'un massif donné. Cette radioactivité est généralement, en grande partie, concentrée dans des inclusions microscopiques dont la présence ou l'absence ne modifie pratiquement pas la composition de la roche. L'uranium et le thorium se rencontrent aussi dans les minéraux essentiels et dans les fractures, dans des cristaux ou composés qui ne représentent qu'une infime partie (1/1000e par exemple) du volume de la roche et échappent parfois aux examens pétrographiques classiques. En radiogéologie, l'étude des inclusions et des remplissages des fractures revêt une importance considérable.

L'étude des inclusions radioactives — qui se confond avec celle des minéraux « accessoires » — apporte un argument de plus en faveur de l'idée suivant laquelle l'importance des éléments à l'état de traces (1) est beaucoup plus grande en pétrographie que le terme « accessoire » ne le laisse supposer.

Si certains massifs d'aspect homogène présentent une activité régu-

lière (²), d'autres montrent des variations d'activité très nettes (³), souvent localisées, et qui ont parfois fait penser à l'existence proche de gisements uranifères.

A quelques kilomètres de Vannes (Morbihan) on découvre au compteur, sur les bords de la route, une zone de 4 ou 5 m de largeur à activité élevée (0,12 mr/h) par rapport à celle du massif (0,03 mr/h). Des points d'activité élevée se retrouvent de part et d'autre de la route et les mesures au compteur en surface, dans un champ voisin (recouvrement de 30 à 100 cm), montrent des zones d'activité anormale limitées. Des mesures au SRAT, faites tous les 2 m en atteignant la roche par sonde ont donné deux profils (*fig.* 1) avec deux sommets d'activité élevée. Quelques sondages

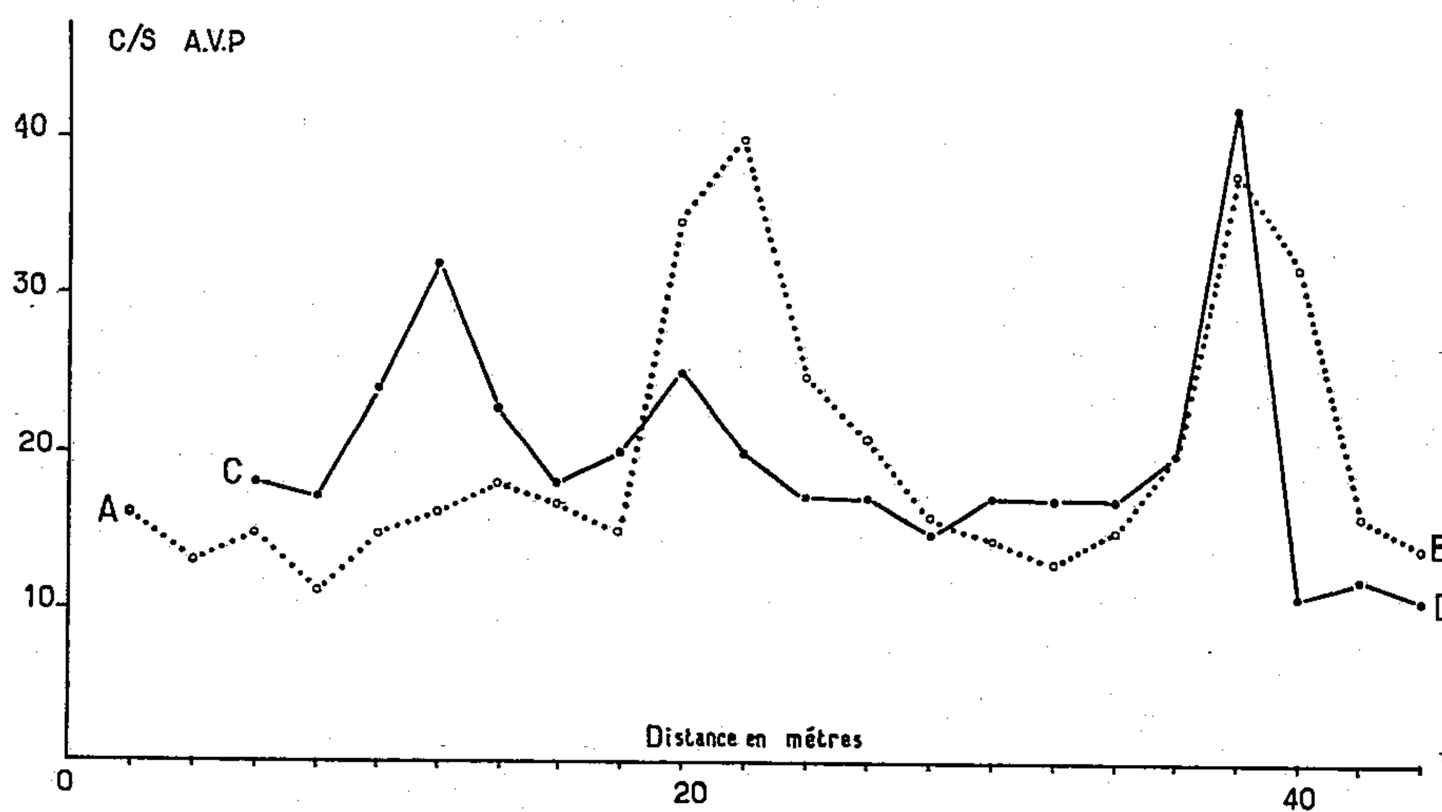


Fig. 1.

isolés décèlent deux bandes plus actives d'une largeur de 4 m formant un Y dont la longueur atteint plusieurs centaines de mètres (*fig.* 2). Un tel alignement pouvait laisser penser à un filon uranifère.

Une tranchée creusée à 3 ou 4 m de profondeur sur l'une des branches montre une activité anormale très régulière mais ne dépassant pas 140 c/s AVP.

Deux échantillons ont été prélevés, l'un dans la bande active, l'autre à 50 cm de cette bande. Il s'agit d'un granite avec quartz, orthose et biotite peu altérée avec des déformations mécaniques. La muscovite est rare; on note quelques apatites, quelques sphènes et des inclusions avec halo ayant l'aspect de zircons.

Nous avons, pour chaque échantillon, évalué par fluorimétrie la teneur en uranium et procédé à la numération des rayons α émis par U et Th. Les résultats fluorimétriques permettent de calculer le nombre des α émis

par U et de trouver, par différence, ceux donnés par Th. On calcule ainsi la teneur approximative en Th.

Origine.	U (p. p. m.) fluorimétrie.	α/cm²/s total U et Th (.10³).	α/cm²/s dus à U (.10³).	α/cm²/s dus à Th (.10³).	Th (p. p. m.).	$\frac{Th}{U}$.
50 cm de la bande active...	4,05	1,00	0,47	0,53	16	4
Bande active............	13,6	7,50	1,63	5,87	175	12,8

La répartition de l'activité de ces granites a été décelée par autoradiographie de lames minces. L'échantillon le moins actif présente quelques

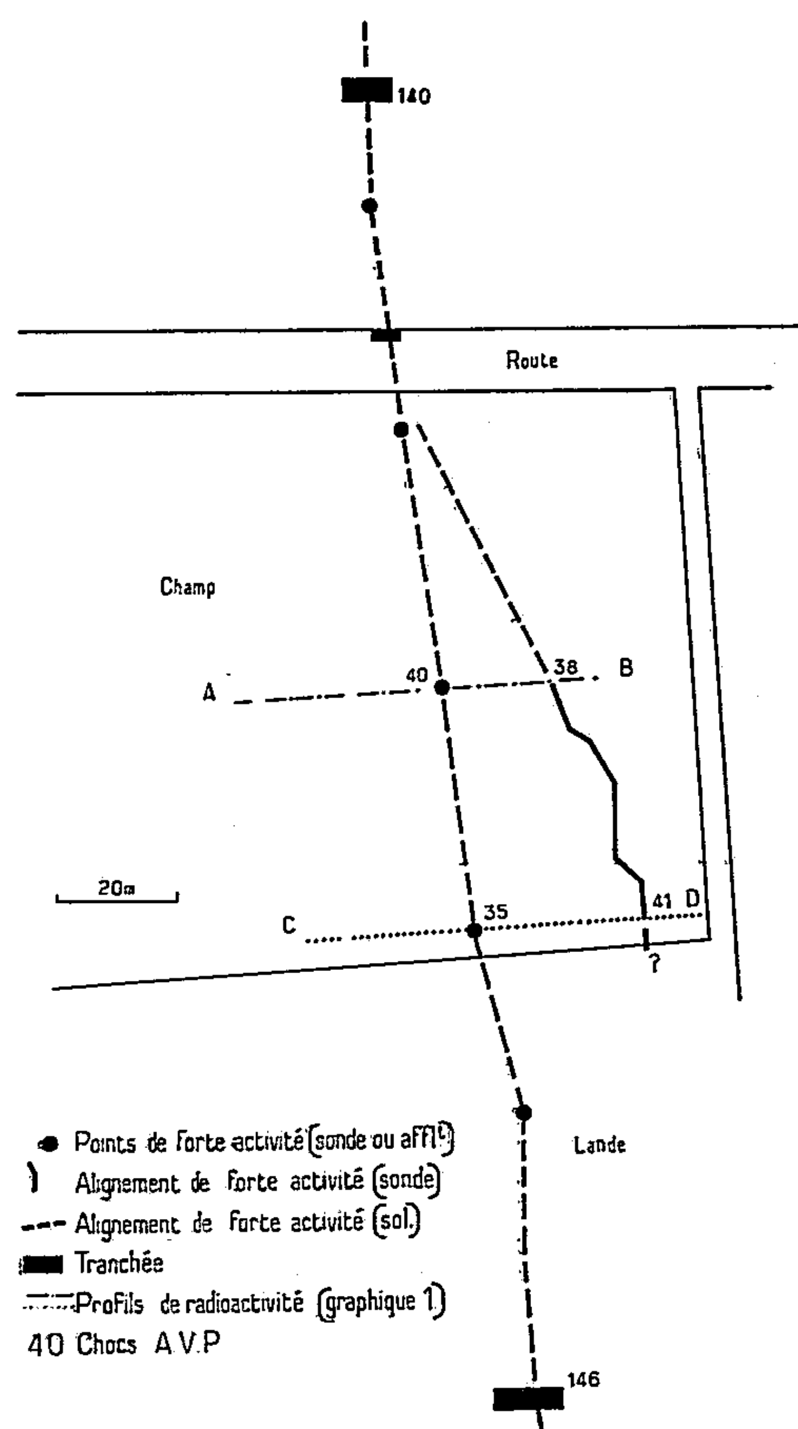


Fig. 2.

petites inclusions radioactives. L'autre montre un très grand nombre d'inclusions du même genre (75 sur environ 4 cm²) placées dans la biotite et entourées d'un halo pléochroïque. Quelques inclusions faiblement radioactives plus grandes mais plus rares existent également en bordure des cristaux de biotite ou au contact de la biotite et d'un autre minéral. Par liqueurs denses et séparateur magnétique on isole une fraction radioactive

donnant de 2 à 4 α/cm²/s. La mesure d'un grand nombre de traces a donné 200 α de plus de 39 μ et 222 traces comprises entre 32 et 39 μ. Le rapport Th/U est donc ([4]) : Th/U = [3,3/(222/200) — 0,8] = 10,6.

Cette valeur approximative permet d'affirmer que les minéraux examinés contiennent une forte proportion de thorium. En admettant Th/U = 10,6 et le nombre d'α/cm²/s précédent, les inclusions radioactives contiendraient de 0,3 à 0,6 % d'U et de 3 à 6 % de Th.

Un diagramme de rayons X donne un spectre qui montre les raies de la monazite mais ne donne ni celles du zircon ni celles du xénotime. D'autre part, une étude pétrographique plus poussée (J. Fabriès) met en évidence la présence de monazite [teinte jaunâtre, clivage (001) parfait et lumière convergente montrant une nette figure de biaxie positive (avec 2 V faible); en outre, quelques sections parallèles au plan $N_p\, N_m$ montrent un allongement négatif].

En conclusion, la radioactivité de la bande examinée est due, en grande partie, à de petites inclusions microscopiques placées dans la biotite, entourées d'un halo pléochroïque, et qui comprennent surtout des monazites dont la teneur en thorium peut atteindre 6 %. L'alignement radioactif reconnu sur le terrain ne correspond donc pas à l'existence d'un filon uranifère.

(1) R. Perrin et M. Roubault, *Bull. Serv. Carte géol. Algérie*, 5e série, n° 4, 1 vol. 168 pages, 6 pl., 1939.

(2) M. Roubault et R. Coppens, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1248.

(3) R. et A. Coppens, *Bull. Soc. Sc. de Bretagne*, 75, 1950, p. 17-25.

(4) I. Curie, *J. Phys. Rad.*, 8e série, VII, 1946, n° 11.

PHYSIQUE ATMOSPHÉRIQUE. — *Mesures sur la radioactivité d'origine atomique de l'air et des précipitations*. Note (*) de M. **Hubert Garrigue**, transmise par M. Jean Cabannes.

Une série de mesures montre en particulier un accroissement récent de la pollution radioactive. Les poussières qui résultent de la sécheresse après les pluies radioactives, rendent l'air près du sol très pollué.

On rappelle qu'on étudie la radioactivité de l'air libre, en vol, — par le prélèvement des particules en suspension dans l'atmosphère au moyen d'un système à haute tension électrique installé à bord d'un avion — ou bien au sol; ainsi que la radioactivité des résidus d'évaporation des précipitations, pluie, neige, givre et verglas, dans la région du Puy-de-Dôme. Les mesures des échantillons sont effectuées, soit au moyen d'une chambre d'ionisation à passeur d'échantillon étanche, soit au moyen d'un système intégrateur à compteur monté à bord d'une voiture légère.

Les résultats récents, depuis 1957, sont significatifs. Ils montrent un fort accroissement de la pollution radioactive d'origine atomique au moment des pluies de printemps, tout particulièrement au cours du mois d'avril 1958.

L'examen des renseignements météorologiques [1] montre, dans ce dernier cas, que le système de temps est caractérisé, pour la France et la proche Europe, par le conflit des masses d'air froid polaire ou de Nord-Est, et de masses d'air chaud humide méditerranéen (1 à 24 avril 1958) ou océanique (24 à 30 avril).

Même en tenant compte des renseignements concernant l'âge probable des « nuages atomiques », qu'on peut tirer des périodes apparentes de

Date.	Prélèvement ou mesures *in situ*.	Lieu et altitude.	Teneur (rayonnement β de moyenne énergie) ou radiation pénétrante.	Période.
8 avril 1957...	Givre	Sol, 1 400 m	$2,0.10^{-9}$ c/l	4 mois
26 mai » ...	Pluie	» 800 »	$5,0.10^{-10}$ »	–
29 » » ...	Atmosphère	» 2 500 »	Intense	Courte
30 » » ...	Pluie	» 800 »	$2,5.10^{-9}$ c/l	6 mois
Été » ...	Pluie	» 800 »	5.10^{-11} à 1.10^{-9} c/l	Diverses
17 octobre » ...	Bruine	» 1 400 »	Perturbation de la radiation pénétrante (γ : +25%)	–
17 » » ...	–	Points de ruissellement au sol, 1 400 m	$0,2.10^{-10}$ c/cm²	–
Hiver 1957-1958...	Neige	Sol, 1 400 m	0,3 à $1,0.10^{-10}$ c/l	Diverses
17 février 1958...	Pluie et neige	Vêtements de l'opérateur	$1,0.10^{-11}$ c/cm²	–
20 » » ...	Givre	Sol, 1 400 m	$1,0.10^{-9}$ c/l	8 jours
19 mars » ...	»	» 1 400 »	$1,0.10^{-10}$ »	–
15 avril » ...	»	» 1 400 »	$1,0.10^{-8}$ »	3 mois
17 » » ...	Eau de citerne [a]	1 400 m	$1,0.10^{-9}$ »	30 jours
18 » » ...	» » [b]	1 400 »	$1,0.10^{-10}$ »	30 »
22 » » ...	–	Points de ruissellement au sol, 1 400 m	$2,0.10^{-10}$ c/cm²	–
30 » » ...	–	Sol en forêt, 1 200 m	0,2 à $1,0.10^{-10}$ c/cm²	–
		Troncs d'arbre, 1 200 m	0,2 à $1,0.10^{-10}$ »	–
1 mai » ...	–	Points de ruissellement en plaine (300 m)	$1,0.10^{-10}$ c/cm²	–
3 » » ...	–	Sol des champs (300 m)	$0,5.10^{-11}$ »	–
		Interstices des pavés de chaussée [c]	0,2 à $1,0.10^{-10}$ c/cm²	–
		Boues de voiture automobile	$0,5.10^{-9}$ c/cm²	–
		Intérieur de voiture-laboratoire	Perturbation de la radiation pénétrante (γ : +20%)	–

[a] Citerne n° 1, sans filtration, alimentant l'Observatoire du Sommet du Puy-de-Dôme; [b] Citerne n° 2, avec filtration, alimentant le même Observatoire; [c] De la ville de Clermont-Ferrand.

début des résidus radioactifs, il paraît difficile d'estimer avec quelque certitude les origines de telles quantités de souillures radioactives. Il est hors de doute cependant, que la stratosphère doit en contenir une réserve d'origine plus ou moins ancienne.

Une conclusion s'impose. On sait que les poussières de petite dimension, à cause du développement considérable de leur surface, adsorbent toutes les particules plus fines, en particulier les produits radioactifs naturels et les souillures « atomiques ». Les précipitations apportent au sol de fortes teneurs en souillures radioactives, ces souillures restent fixées sur les poussières qui sont filtrées sur la surface du sol. Si la sècheresse intervient alors, le vent soulève ces poussières et l'air au voisinage du sol peut alors contenir, en certains lieux, des concentrations radioactives plusieurs milliers de fois supérieures à celles de l'atmosphère libre d'altitude qui existaient au moment de la naissance des précipitations.

Comme il a déjà été dit (2), c'est ce processus qui rendrait rapidement inhabitables les zones de pluviosité, en cas d'augmentation persistante de la pollution radioactive de l'atmosphère.

(*) Séance du 19 mai 1958.

(1) M. J. Perrin, Météorologiste de la Météorologie Nationale, au sommet du Puy-de-Dôme, a donné ces renseignements.

(2) *L'étude de l'atmosphère à l'âge atomique*, Conférence au Palais de la Découverte, série A, n° 229, 15 juin 1957.

PHYSIQUE ATMOSPHÉRIQUE. — *Expériences aériennes de pluie provoquée.* Note de MM. **Robert Genty**, **Georges Lehoux** et **Paul Vitureau**, transmise par M. Donatien Cot.

De nouvelles expériences aériennes de pluie provoquée ont été effectuées il y a quelques mois dans le but précis de mettre en évidence la réalité de l'action de l'homme sur les nuages. En effet, la pluie dite artificielle a, depuis plusieurs années déjà, fait l'objet d'essais divers dont les succès apparents ont été jusqu'à présent relativement contestables. Les opérations étaient de deux sortes :

a. Expériences effectuées à partir du sol grâce à des engins fumigènes porteurs de noyaux hygroscopiques (iodure d'argent);

b. Expériences aériennes à partir d'avion grâce à des engins fumigènes à iodure d'argent ou à des bombes à neige carbonique.

Dans le premier cas, il n'a pas été possible d'associer, de façon indubitable, les chutes de pluie éventuellement constatées à l'insémination des nuages, autrement que par voie statistique. Or, cette méthode implique de

nombreux essais pour une accumulation suffisante de résultats et, par conséquent, des délais fort importants.

Dans le second cas, le fait d'attaquer un nuage déterminé permet de mener l'opération de bout en bout, mais faute de précautions particulières on peut toujours se demander si les nuages choisis n'auraient pas « crevé » sans l'intervention humaine.

Aussi s'est-on appliqué dans les expériences aériennes, objets de la présente Note, à n'attaquer que des nuages ne présentant aucune tendance à la précipitation. Pour ce fait, on utilisa le processus suivant :

— Grâce à un radar de 3,2 cm de longueur d'onde, on effectuait depuis le sol une prospection sur un tour d'horizon pour détecter les nuages de pluie en cours de chute ou latente (gouttelettes d'eau de 500 μ de diamètre en suspension).

Les informations ainsi recueillies étaient communiquées par radio à un petit aéronef à bord duquel un observateur se tenait prêt à lâcher des bombes à neige carbonique. Le même observateur disposait de renseignements météo tenus à jour à chaque instant également par radio et pouvait ainsi choisir, parmi les nuages qui ne donnaient aucun écho radar celui qui paraissait remplir au mieux les conditions convenables de réaction à la neige carbonique.

— Le nuage étant choisi, l'avion évoluait de façon à permettre à l'observateur de lâcher ses bombes immédiatement au-dessus de lui. De plus, l'avion constituait une cible utile pour un radar d'observation à terre qui fixait à l'instant du bombardement sa position et celle du nuage. À partir de ce point le déplacement du nuage était calculé en fonction des éléments météorologiques connus, notamment le vent.

— Dans le cas où le nuage crevait, ce qui apparaissait sur le premier radar de 3,2 cm, il était loisible de se rendre compte si le temps écoulé depuis l'ensemencement par la neige carbonique correspondait bien au délai normal de déclenchement de la chute de pluie. Dans ces conditions, l'expérience conduisait à des conclusions très sûres.

Le 16 mai 1957, deux nuages ont été attaqués respectivement au Nord-Ouest et au Nord de Paris, l'un à 15 h 35 T. U. avec trois bombes (soit environ 1,5 kg de neige carbonique), l'autre à 16 h 12 T. U. avec une bombe.

Les deux nuages ont donné un écho au bout du même intervalle de temps (10 mn après le bombardement). Ces échos ont duré, l'un 9 mn, l'autre 12 mn. Les bombes ont été lancées respectivement aux altitudes de 4 200 et 4 350 m avec des températures extérieures de — 18 et — 17° C, les niveaux d'éclatement correspondaient sensiblement à la température — 15°. Dans ces essais, les règles précisées ci-dessus concernant

l'observation radar et la concordance des positions ont été strictement suivies.

Il faut retenir de ces deux essais successifs le même jour les deux faits :

1° Les échos ont apparu au bout du même intervalle de temps;

2° Les échos ont disparu au bout d'un intervalle de temps relativement bref, et du même ordre de grandeur.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *La germination des semences de* Zilla macroptera *Coss. dans des sables d'humidité variable.* Note de M. **Paul Binet**, présentée par M. Raoul Combes.

Les semences de *Zilla macroptera* germent très difficilement dans des sols dont l'humidité est maintenue constante. Si le sol se dessèche progressivement le pourcentage de germination peut atteindre 95 %. Ce comportement est dû aux propriétés particulières du péricarpe.

Dans les conditions de température et d'humidité réputées favorables à la germination, les semences de *Zilla macroptera*, Crucifère saharienne, lèvent très mal (1). Ceci est d'autant plus surprenant, qu'au désert, nous avons pu observer, quelque temps après les pluies, de nombreux jeunes *Zilla*. L'étude des graines et des fruits, nous a permis de montrer (2) que si la germination de ces semences est difficile, c'est que le péricarpe :

— peut retarder la germination des graines qu'il renferme en limitant leur approvisionnement en oxygène et en libérant des inhibiteurs de germination;

— ne peut s'ouvrir que sous l'action de la poussée des graines germant.

Quels sont donc les facteurs qui au désert, permettent, à certains moments, la germination de nombreuses semences ? Nous avons pensé tout d'abord à l'évolution de l'humidité du sol où sont enterrées les silicules de *Zilla*. En effet, au Sahara, cette plante se développe dans les « daïas », cuvettes plus ou moins ensablées, creusées à la surface des hamadas. Quand il pleut, l'eau s'écoule dans ces « daïas » qui peuvent se transformer, si la pluie est abondante, en petites mares. Après la pluie l'assèchement de ces cuvettes est plus ou moins rapide suivant la nature du sol, la quantité d'eau accumulée et la saison. C'est lorsque la dessiccation du sol est déjà assez prononcée que de nombreuses germinations de *Zilla* apparaissent.

Nous avons reproduit expérimentalement cette évolution de l'humidité du sol et étudié son action sur la germination des semences de *Zilla*. Dans des boîtes cylindriques (diamètre, 100 mm; hauteur, 80 mm) en matière plastique, à couvercle hermétique, on place 250 g de sable sec, puis on verse une quantité d'eau déterminée. Après avoir bien mélangé, on y enterre, à 1 cm de profondeur environ, 20 fruits de *Zilla*. Les boîtes

sont disposées à l'obscurité, dans une étuve à température constante de 22°. Tous les 4 ou 5 jours, les fruits sont observés afin de déterminer le nombre de graines germées. Quand on le désire, les boîtes sont ouvertes jusqu'à ce qu'une quantité donnée d'eau se soit évaporée. Les boîtes sont alors refermées et la recherche des germinations continue. Quand l'expérience est terminée, tous les fruits sont ouverts afin de compter les graines non germées et de calculer le pourcentage de graines germées. Pour chaque expérience, cinq boîtes sont préparées identiquement. Par conséquent, l'observation porte sur 100 fruits contenant 150 graines, en moyenne. Les résultats obtenus dans les différentes boîtes d'un même lot, montrent que le pourcentage de germination est connu à cinq unités près.

Dans une première série d'expériences, nous avons utilisé, après l'avoir tamisé et lavé, du sable recueilli au bord de la Seine. Avec ce matériel, nous avons pu constater que, si pendant 100 jours, l'humidité du sable reste constante, la germination des semences de *Zilla* est toujours très mauvaise (0 à 10 % des graines germées) quelle que soit la quantité d'eau contenue dans le sol (68, 56, 44, 20, 8 ou 4 g d'eau pour 250 g de sable sec; 68 g d'eau saturent 250 g de sable). Par contre, si après un certain temps, l'humidité du sol est amenée à un niveau relativement bas, de nombreuses germinations apparaissent et ceci brutalement, pendant les 15 jours qui suivent la dessiccation. Le tableau ci-dessous résume quelques-uns des résultats obtenus.

Quantité d'eau (g) dans 250 g de sable au début de l'expérience.	Durée (en jours) de l'humidité initiale.	Pourcentage de germination avant la dessiccation.	Quantité d'eau (g) dans 250 g de sable après dessiccation.	Pourcentage de germination 25 jours après dessiccation.
68	42	0	8	80
56	42	0	8	86
44	42	0	8	53
20	42	0	8	48
68	7	0	8	60
68	15	0	8	61
20	48	3	4	77

Des résultats identiques ont été obtenus en utilisant du sable recueilli :

— au bord du Rhône en aval de Genève;

— au bord de la Jordanne à Saint-Simon (Cantal);

— au bord de l'Allier à Villeneuve-sur-Allier;

— dans une « daïa » près de Beni-Abbès (Sud Oranais).

Toujours très bas (0 à 10 %) si l'humidité reste constante, dans ces différents sols, le pourcentage de germination s'est élevé respectivement à 95, 34, 71 et 65 % grâce à des assèchements convenables. Avec le sable saharien dont nous ne possédions qu'une petite quantité, les types d'assé-

chement n'ont pas pu être très variés. Cependant nous avons pu constater qu'en faisant évoluer l'humidité du sol de 49 g à 6 g d'eau pour 250 g de sable sec, après 44 jours, le pourcentage de germination s'élève de 0 à 65 % en 10 jours. Celui-ci passe de 8 à 33 % si la quantité d'eau contenue dans 250 g de sable diminue de 25 à 6 g après 44 jours.

Notons que ce comportement des semences de *Zilla* est dû à la présence du péricarpe car les graines retirées des fruits germent très bien pour toute humidité des sables, sauf à la saturation.

Ainsi la dessiccation du sol est un facteur extrêmement puissant pour permettre la germination des semences de *Zilla macroptera*. Pour être efficace, cette dessiccation doit :

— être suffisamment importante;

— ne pas arriver trop tôt après le début de l'humidification du sol;

— mener à une humidité finale du sol très faible.

En jouant sur un tel facteur nous pouvons obtenir à volonté une sortie massive de germinations en quelques jours, tout comme F. W. Went [3] observe une levée brutale d'annuelles désertiques en réglant la température et la quantité de pluie. L'évolution de l'humidité du sol est un facteur dont il faut tenir compte pour expliquer l'importance de la levée des plantes désertiques vivaces telles que *Zilla macroptera*, après certaines pluies et interpréter les résultats d'expériences [4] montrant que si la quantité de pluie intervient dans la germination des espèces désertiques, le rythme avec lequel elle tombe est également important.

(1) P. Binet, *Rev. gén. Bot.*, 62, 1955, p. 149.
(2) P. Binet, *Comptes rendus*, 245, 1958, p. 345.
(3) *Ecology*, 1949, 30, p. 1.
(4) A. Soriano, *Rev. Invest. agric.*, 7, 1953, p. 315.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sort des atomes de la molécule d'arginine au cours de sa dégradation par les tissus de Topinambour*. Note de M. **Henri Duranton**, présentée par M. Raoul Combes.

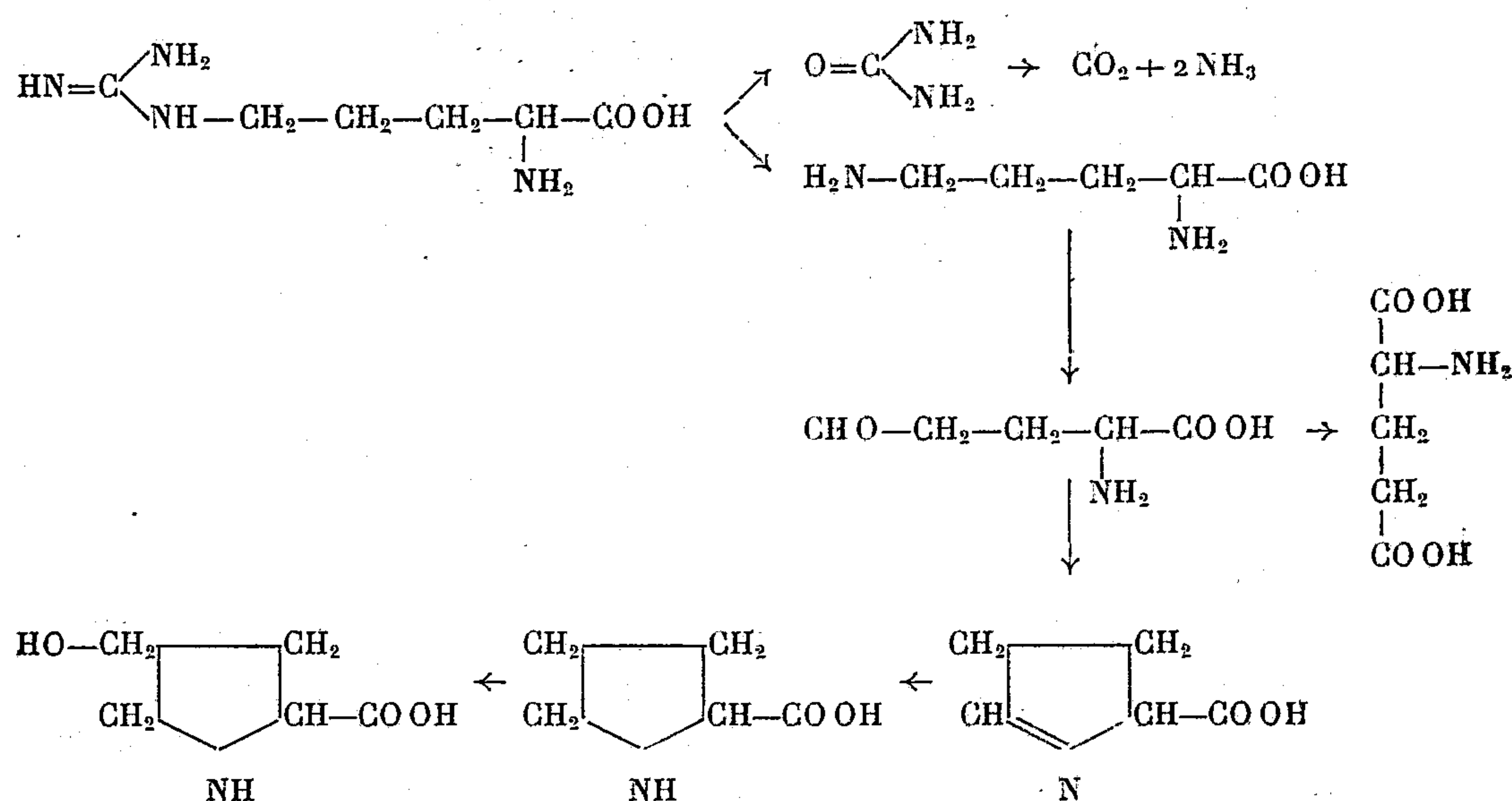
Nous avons récemment montré [1] que lorsqu'on cultive *in vitro* des fragments de parenchyme vasculaire de Topinambour sur des milieux renfermant une auxine, on constate une disparition rapide de l'arginine qu'ils contiennent, en même temps que l'apparition de proline et d'hydroxyproline et qu'une augmentation de la teneur en : alanine, acides aspartique et glutamique, asparagine et glutamine. Nous avons entrepris de déterminer le sort des atomes de la molécule d'arginine afin de voir dans quelle mesure elle participe à la synthèse de ces composés nouveaux.

Dans ce but, nous avons cultivé des tissus sur des solutions renfermant de l'arginine marquée avec du radiocarbone et nous avons ensuite recherché dans quelles molécules se trouvait la radioactivité. La technique que nous avons utilisée est la suivante : Des fragments de parenchyme vasculaire de Topinambour, prélevés en hiver, sont cultivés pendant huit jours sur un milieu contenant de l'auxine afin de faire disparaître l'arginine qu'ils renferment à cette époque de l'année. La cicatrisation des parties blessées étant achevée au bout de ce temps, les fragments sont transportés sur un milieu liquide dans lequel les nitrates ont été remplacés par de l'arginine ([2]).

Après 48 h on extrait les acides aminés des tissus. L'analyse est faite par chromatographie à deux dimensions sur papier Whatmann n° 1 suivant la technique de A. L. Lévy et O. Chung ([3]). On procède ensuite à une autoradiographie du chromatogramme.

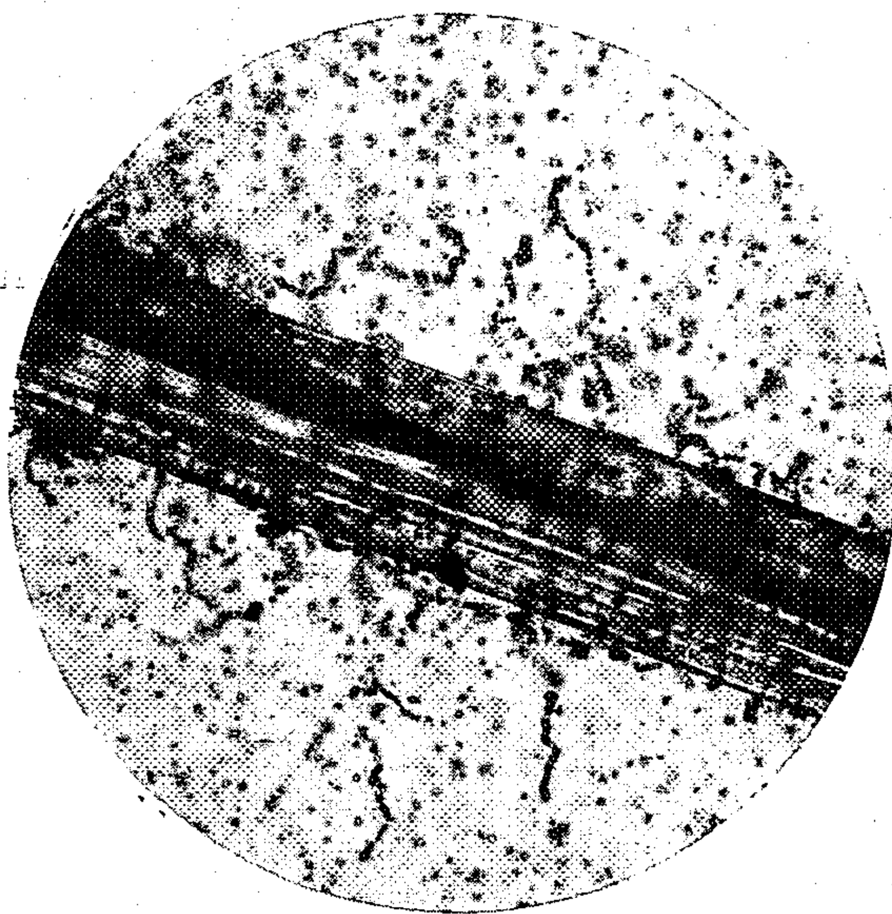
Dans une première série d'expériences, nous utilisons de l'arginine d'origine biologique dont tous les atomes sont radioactifs. Après 48 h de culture, nous retrouvons 80 % de la radioactivité dans la fraction acides aminés libres tandis qu'une partie de la radioactivité initiale est éliminée sous forme de $^{14}CO_2$. L'analyse de la fraction acides aminés libres nous montre une répartition de la radioactivité provenant de l'arginine métabolisée qui est la suivante : proline (45 %), hydroxyproline (20 %), acide glutamique (5 %).

Nous pensons donc que, dans la cellule du Topinambour, comme chez beaucoup de microorganismes, l'arginine subit les transformations suivantes :



D'après ce schéma, la fonction amidine de la molécule se transforme en urée. Pour vérifier s'il en est bien ainsi, nous avons fait une série de cultures en fournissant aux tissus de l'arginine marquée au radiocarbone uniquement sur le groupement amidine. Dans ce cas, toute la radioactivité se retrouve sous forme de CO_2. L'urée semble donc être un intermédiaire très labile. Mais nous avons pu mettre directement sa présence en évidence en opérant de la manière suivante :

Nous avons effectué des cultures en fournissant aux tissus de l'arginine marquée sur tous les carbones, arginine dont la pureté avait été contrôlée. Après 48 h, les tissus fixés à l'alcool bouillant sont broyés au mortier. Le broyat est centrifugé et le culot repris plusieurs fois par de l'eau distillée. On ajoute alors une certaine quantité d'urée qui doit servir d'entraîneur, puis on fait passer la solution sur une colonne de « Permutite 50 », qui retient les acides aminés mais non l'urée. Cette dernière est précipitée par le xanthydrol suivant la technique de R. Fosse [4]. La dixanthylurée lavée à l'eau est purifiée par cristallisation deux fois dans l'alcool et cinq fois dans la pyridine.



Cristal de dixanthylurée radioactif obtenu en précipitant l'urée provenant de tissus de Topinambour cultivés en présence d'arginine marquée. Remarquer les traces des rayons β qui s'échappent du cristal.

Nous avons procédé ensuite à l'autoradiographie de ces cristaux en les incorporant dans une émulsion photographique sur une lame de verre.

Ces autoradiogrammes (*fig.* 1) montrent nettement le trajet des rayons β du radiocarbone sortant des cristaux et fournissent la preuve de la présence d'urée, dans le métabolisme de l'arginine de ces tissus.

Nous nous proposons de compléter ces expériences en recherchant le sort des atomes d'azote du groupement amidine de la molécule.

([1]) H. DURANTON et G. MOREL, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2927.

([2]) Composition du milieu :

Eau distillée (g)...........	1 000	Glucose (g)...............	30
Chlorure de calcium (mg)....	500	Solution de Berthelot mod. par Heller (ml)..........	1
Chlorure de potassium (mg)..	125	Ac. naphthalène acétique....	3.10^{-7}
Sulfate de magnésium (mg)...	125	Arginine (mg)..............	725
Phosphate monopotassique (mg)....................	125		

([3]) A. L. LÉVY et O. CHUNG, *Anal. Chem.*, 25, 1953, p. 396.

([4]) R. FOSSE *L'Urée*, Presses Universitaires de France, 1928.

([5]) Ce travail a été exécuté en collaboration avec le Service de Biologie du C.E.A.

GÉNÉTIQUE. — *Influence du greffage sur la transmission du parfum du* Dianthus Caryophyllus *aux fleurs du* Phaseolus vulgaris (*Soissons à rames*). Note (*) de M. **CONSTANTIN T. POPESCOU**, présentée par M. Roger Heim.

L'influence exercée par le greffage sur la transmission du parfum aux fleurs du haricot Soissons à rames, lorsqu'on greffe sur cette plante l'œillet (*Dianthus Caryophyllus*), est l'un des sujets que nous nous sommes proposé d'étudier à l'aide des greffes.

C'est dans ce but que nous fîmes germer dans un grand nombre de pots à fleurs des graines de haricots de la race de Soissons à rames, à fleurs blanches dénuées de parfum. En même temps, nous mettions en terre, dans le même pot, des petits plants d'œillets provenant de boutures, dont les fleurs rouges tirant vers le rose répandent un parfum très fort.

Au début du mois de mai 1947, lorsque ces plantes eurent atteint une hauteur variant entre 10-15 cm et un diamètre d'environ 3-4 mm, nous effectuâmes plusieurs greffes par approche (greffes siamoises) entre le haricot Soissons à rames et les œillets, de manière à ce que la tige du parabiot œillet pénétrât dans la tige du haricot sur une longueur de 6 cm. La région opérée fut solidement liée avec du coton. Les greffes ainsi que les témoins furent mis en terre avec leurs pots dans le champ d'expériences, exposés aux mêmes conditions de température et d'humidité.

A la fin de la première année d'expérience, soit le 20 octobre 1947, presque tous les parabiots du Soissons à rames s'étaient normalement développés, leurs tiges arrivant à une hauteur moyenne de 1,80 m et à un diamètre de 5 mm, tandis que pour les témoins la hauteur des tiges variait entre 2-2,50 m, leur diamètre étant de 6 mm.

Les fleurs blanches ne révélaient aucune trace de parfum; les cosses étaient normalement développées aussi bien sur les greffes que sur les témoins.

Quant aux parabiots d'œillets, ils mesuraient 60 cm de hauteur et 4-5 mm de diamètre, en dessous de la région opérée, tandis que pour les témoins la hauteur variait de 40-50 cm, et le diamètre de 3 à 4 mm.

Les tiges de tous les œillets, témoins et greffes, ne fleurirent pas cette année-là, jusqu'à la fin d'octobre 1947, date à laquelle, après avoir cueilli les cosses des haricots, aussi bien sur les plantes témoins que sur celles qui avaient été greffées, nous enlevâmes toutes les ramifications de la tige qui se trouvaient situées à 2 cm au-dessus du premier nœud; après quoi, les pots contenant les plantes furent déterrés et portés dans une pièce dont la température ne dépassait pas 4° C.

Au printemps de l'année 1948, dans le courant du mois d'avril, les pots furent de nouveau enterrés dans le champ d'expériences, tandis que nous mettions à germer, par dix graines, des haricots récoltés à l'automne, aussi bien sur les plantes greffées que sur les témoins.

Au début du mois de mai 1948, des branches latérales poussèrent à la hauteur du premier nœud de la tige des haricots, aussi bien sur les témoins que sur les greffes.

Dans le courant du mois de juin 1948, les fleurs firent leur apparition sur les plants de haricots greffés ainsi que sur les témoins, tandis qu'à la fin de juillet elles apparurent sur les plants d'œillets, par deux et même par trois, sur certains exemplaires vers la partie terminale des tiges principales. Un parfum très fort s'en dégageait.

Les fleurs blanches des greffes du haricot Soissons à rames, disposées en grappes, répandaient aussi autour d'elles un léger parfum, assez intensément perceptible lorsqu'on se rapprochait des fleurs, et en quelque sorte intermédiaire entre l'odeur des violettes et celle des œillets, caractère que nous ne pûmes constater ni sur les fleurs du haricot témoin, ni sur celles de ces plantes provenant des graines récoltées sur les plants des haricots greffés en 1947 (première génération).

L'opération effectuée en 1947 et en 1948 a été répétée en 1949 également, quand nous constatâmes, à part la croissance en longueur et en épaisseur des tiges des parabiots, une intensification du parfum des fleurs des parabiots de haricot greffé, parfum beaucoup plus accentué qu'en 1948.

Quant à la descendance, les fleurs qui n'avaient répandu la deuxième année qu'un parfum de faible intensité étaient arrivées à dégager au cours de la troisième année un parfum égalant en intensité celui des fleurs des parabiots du Soissons à rames.

Donc, le parfum du parabiot *Dianthus Caryophyllus* a été transmis au parabiot Soissons à rames, parfum qui durant la première année de vie en

commun a été modifié et transformé en une odeur d'une nuance différente. Ce parfum a été communiqué aux fleurs du parabiot du haricot Soissons à rames et transmis à sa descendance dès la deuxième génération, en 1948 et jusqu'en 1953 quand nous cessâmes de suivre ces expériences.

Notons que l'intensité du parfum a augmenté d'une génération à l'autre de sorte que les émanations odoriférantes de la floraison de 1953 étaient comparativement beaucoup plus fortes que celles de 1948.

Ces expériences, que nous nous proposons de continuer, nous ont permis d'arriver aux conclusions suivantes :

1° Les greffes par approche peuvent avoir lieu non seulement entre plantes appartenant à la même espèce, mais aussi entre plantes appartenant à des familles différentes.

2° Quoiqu'en apparence la vie mutuelle des deux partenaires soit très réduite, chacun vivant de sa propre existence, possédant en propre des appareils assimilateurs et absorbant, et jouissant d'une indépendance physiologique presque complète, certains changements interviennent cependant au niveau de la suture qui modifient jusqu'à un certain degré, du point de vue chimique, la vie des deux associés.

3° Les modifications d'ordre chimique, le parfum dans notre cas, se manifestent par le caractère nouveau des fleurs du haricot Soissons à rames, à partir de la deuxième année de vie en commun, pour s'accentuer en intensité au cours des 3e, 4e, 5e et 6e années, aussi bien chez le parabiot du haricot que chez sa descendance.

(*) Séance du 19 mai 1958.

(*Institut Agronomique « N. Balcescou », Bucarest.*)

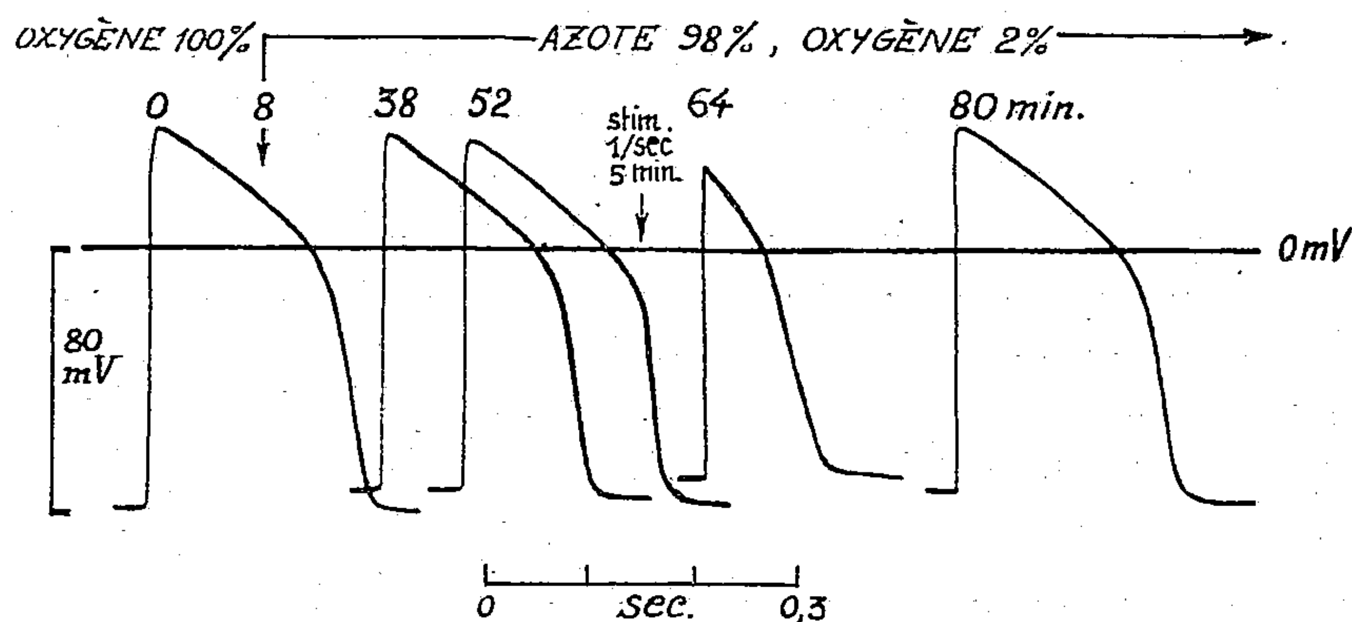
PHYSIOLOGIE. — *Action de l'anoxie sur les potentiels électriques des cellules cardiaques de Mammifères actives et inertes (tissu ventriculaire isolé de Cobaye).* Note (*) de MM. **Édouard Coraboeuf, Yves-Michel Gargouil, Jean Laplaud** et Mlle **Andrée Desplaces**, présentée par M. Léon Binet.

L'étude, à l'échelle cellulaire, des effets de l'anoxie a déjà été entreprise par Trautwein et ses collaborateurs (1) sur le muscle papillaire du cœur de Chat, et cet auteur montre que l'anoxie de courte durée se traduit de façon générale par une diminution du plateau du potentiel d'action qui se « triangularise » ainsi de façon très marquée après quelques minutes seulement d'anoxie. L'effet est réversible et le plateau reprend son décours normal dès que l'oxygène est réadmis dans le milieu. Dans les conditions expérimentales de Trautwein et collaborateurs, le muscle papillaire est

stimulé à une fréquence constante de 140 par minutes, ce qui élimine les effets secondaires dus à d'éventuels changements de rythme.

On peut penser que la dépense considérable d'énergie réalisée par le cœur pour sa contraction constitue une des causes importantes de sa sensibilité à l'asphyxie. Un cœur vivant, mais stoppé, devrait être notablement plus résistant. Rybak (2) a en effet montré que des oreillettes de tortues vivantes mais inactivées par écrasement du foyer de l'automatisme, consomment deux fois moins d'oxygène environ que les mêmes oreillettes présentant des contractions normales.

C'est la raison pour laquelle dans les expériences rapportées ci-dessous nous avons étudié les effets de l'anoxie sur des fragments de tissu myocardique isolé, en présence et en absence d'activité. Dans ce but nous nous sommes adressés à des ventricules droits de Cobaye maintenus en survie dans un liquide physiologique (liquide de Tyrode légèrement modifié) et qui, séparés du septum interventriculaire, et par conséquent de tissu nodal et conducteur, étaient normalement inertes. L'anoxie était réalisée par barbotage d'un mélange gazeux contenant 98 % d'azote et 2 % d'oxygène.



Action de l'anoxie sur l'activité électrique du ventricule isolé de Cobaye.

Temps : 0 mn, début de l'expérience, potentiel d'action normal.

Temps : 8 mn, début de l'anoxie.

Temps : 38 et 52 mn, en absence de stimulation le décours de l'activité électrique ne se modifie guère (soit après 30 et 44 mn d'anoxie).

Après 5 mn de stimulation à 1 par seconde le plateau se raccourcit notablement et la réponse électrique diminue d'amplitude. L'activité mécanique est alors très faible.

Temps : 80 mn, ventricule non stimulé depuis le temps 64. Malgré la disparition totale de l'activité mécanique, l'activité électrique est redevenue normale. L'anoxie dure depuis 72 mn.

Résultats. — La figure montre le résultat d'une des expériences obtenues dans les conditions ci-dessus. La ligne horizontale qui traverse l'ensemble des tracés, marque le potentiel zéro. Le premier potentiel d'action, à gauche de la figure, traduit l'activité électrique au temps zéro, c'est-à-dire au début de l'expérience. La flèche verticale indique le moment (8 mn après le début de l'expérience) auquel débute l'anoxie.

Au bout de 38 mn d'anoxie, l'allure générale de la réponse du tissu interrogé ne s'est pas notablement modifiées, pas plus qu'au bout de 52 mn, sauf une légère dépolarisation de la cellule. Au cours de ces 44 mn d'anoxie, le fragment de cœur n'a pas subi d'autres stimulations que celles correspondant aux deux potentiels d'action enregistrés. Il est donc resté totalement inerte, à part ces deux réponses. Au temps 59, le cœur est stimulé rythmiquement pendant 5 mn à raison d'une stimulation par seconde. La réponse mécanique, dans ces conditions, est extrêmement affaiblie. Au bout de 5 mn de stimulation, c'est-à-dire au temps 64, l'électrode est réintroduite dans un élément cellulaire dont l'activité est reproduite dans le tracé n° 4. On constate que la stimulation, sur un rythme relativement lent cependant eu égard à la fréquence normale du cœur de Cobaye, s'est traduite par une diminution de l'amplitude de la réponse et surtout par un raccourcissement considérable de celle-ci qui prend un aspect nettement plus triangulaire qu'auparavant. Le tissu est alors conservé en anoxie et sans nouvelle stimulation jusqu'au temps 80 mn. A ce moment, quelques stimulations sont appliquées au tissu. Elles traduisent l'absence totale de réponse mécanique, mais par contre, mettent en évidence l'allure parfaitement normale de la réponse électrique.

Les résultats ci-dessus appellent plusieurs conclusions :

1° Ils montrent que le tissu myocardique ventriculaire en activité (à fréquence constante) soumis à l'anoxie présente, ainsi que Trautwein et ses collaborateurs l'avaient déjà signalé (1) des modifications importantes de ses réponses électriques enregistrées par voie transmembranaire et en particulier un raccourcissement et une diminution d'amplitude du « plateau » qui donne au potentiel d'action un aspect plus « triangulaire ».

Ce fait paraît confirmer la relation déjà signalée par l'un de nous (3) dans d'autres cas, entre l'amplitude du plateau, c'est-à-dire l'importance du potentiel consécutif négatif, et l'intensité du métabolisme ou plutôt peut-être la richesse en réserves énergétiques.

2° Le muscle cardiaque actif qui selon Rybak (2) consomme deux fois plus d'oxygène que le même muscle vivant mais inerte, se comporte également différemment de ce dernier sous anoxie en ce qui concerne les potentiels électriques. En effet, les réponses électriques du muscle en activité rythmique sont rapidement altérées par l'anoxie; celles du muscle silencieux ne le sont pratiquement pas, même au bout d'un temps de l'ordre de l'heure.

3° Lorsque toute réponse mécanique a disparu, il reste possible d'enregistrer des potentiels d'action strictement normaux, ce qui peut laisser croire, dans ce cas, à une indépendance totale des activités mécanique et électrique qui, dans d'autres cas, paraissent liées l'une à l'autre. Il est

encore difficile, à l'heure actuelle, de préciser cette relation, mais il importe de noter l'extrême résistance de l'activité électrique cardiaque comparée à celle de l'activité mécanique. Ce fait montre à nouveau, si besoin était, les dangers qu'il y aurait à utiliser sans discernement les résultats basés sur la seule analyse de l'activité électrique du cœur pour juger de ses possibilités fonctionnelles.

(*) Séance du 19 mai 1958.

([1]) W. TRAUTWEIN, U. GOTTSTEIN et J. DUDEL, *J. Pflügers Archiv.*, 260, 1954, p. 40.

([2]) B. RYBAK, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 282.

([3]) E. CORABOEUF, R. DISTEL et J. BOISTEL, *Coll. Intern. Microphysiol. Comp.*, Paris, 67, 1957, p. 123.

(Laboratoire de Physiologie des Fonctions, Sorbonne;
Laboratoire de Physiologie Animale, Poitiers.)

PHYSIOLOGIE. — *L'absorption de la vitamine* B_{12} *radioactive par l'anse intestinale du Rat normal* in situ. Note de M. **RENÉ WOLFF**, présentée par M. Léon Binet.

L'intestin grêle du Rat normal, isolé par ligature en entier ou en partie et maintenu *in situ* au cours d'une anesthésie au Nembutal, peut fixer la vitamine B_{12}. Cette fixation n'a lieu qu'en présence de facteur intrinsèque de rat.

Les recherches de Nieweg et coll. ([1]) ont montré que l'intestin du Rat gastrectomisé fixe la vitamine B_{12} lorsque celle-ci est introduite dans une anse intestinale en même temps qu'un extrait de muqueuse gastrique de rat. En présence d'un tel mélange, l'absorption intestinale est rapide et elle est déjà sensible après 12 à 15 mn.

En opérant sur l'intestin grêle d'un rat normal, séparé de l'estomac et du cæcum par ligature, mais maintenu *in situ* et débarrassé de toute trace de facteur intrinsèque par perfusion d'une solution physiologique chauffée à 37° C, Holdsworth et Coates ([2]) ont observé un effet analogue. Dans des expériences de longue durée, s'étendant à 18 et 24 h, ces auteurs notent un passage de la vitamine B_{12} dans la muqueuse intestinale ([3]), dans le foie et dans la carcasse, en présence de facteur intrinsèque, mais aucun passage en son absence.

Ces résultats laissaient supposer que la fixation de la vitamine B_{12} dans la muqueuse intestinale, même chez le Rat normal, se produit rapidement. Nous avons ainsi été amenés à étudier la fixation de la vitamine B_{12} dans la muqueuse intestinale, au cours d'une anesthésie au Nembutal, chez le Rat normal, dans une anse isolée d'intestin débarrassé par lavage de son facteur intrinsèque.

On a opéré sur deux types d'anses intestinales : 1° celle constituée par l'intestin grêle entier, isolé par deux ligatures aux extrémités; 2° celle constituée par une portion d'intestin grêle d'une longueur de 10 cm et située à proximité du cæcum.

Les premières présentent l'avantage d'une grande surface d'absorption et d'un effet du facteur intrinsèque plus marqué que dans les secondes. Mais, les résultats, chez les rats soumis au traitement de B_{12} + f. i., présentent l'inconvénient d'être plus dispersés chez les premières que chez les secondes.

Nous allons esquisser, brièvement, le mode opératoire dans ces deux types d'expériences.

a. Perfusion. — On opère sur des rats de 200 à 300 g, à jeun depuis 24 h, qu'on anesthésie au Nembutal en injection intrapéritonéale (6 mg par 100 g). Après incision abdominale, on ligature l'intestin grêle à ses deux extrémités et l'on y introduit deux canules, puis on referme l'abdomen au moyen d'agrafes. On procède à un lavage avec 100 ml de solution physiologique chauffée à 37° C.

Après fermeture, au moyen de pinces, des tubes de caoutchouc reliés aux canules, on introduit, dans la lumière intestinale, un mélange de 1 ml de solution de vitamine B_{12} ^{60}Co et de 1 ml d'extrait de muqueuse gastrique de rat, puis 1 ml d'eau. La solution est maintenue dans l'intestin pendant 45 mn. On procède ensuite à une perfusion lente (50 ml en 30 mn), suivie de trois perfusions rapides de 50 ml chacune.

Lorsque l'opération porte sur une anse de 10 cm, on évacue le contenu liquide de celle-ci après la première perfusion, au moyen d'une seringue, et l'on introduit dans l'anse aplatie 2 ml du mélange, B_{12} + f. i., la concentration de la vitamine étant le 1/5e de la précédente. D'autre part, les volumes de solutés physiologiques ne sont plus que de 20 ml au lieu de 50 ml.

L'animal est alors tué par décapitation; l'anse intestinale est enlevée, ouverte longitudinalement, lavée à trois reprises avec un soluté physiologique, puis portée dans des tubes et dissoute par chauffage au bain-marie en présence de 1 ml de lessive de soude.

La radioactivité est mesurée dans un compteur à scintillation à cristal creux. Il est tenu compte du mouvement propre, ainsi que de la correction pour le niveau du ménisque dans le tube. Les résultats sont exprimés en pourcentage de la dose de vitamine B_{12} administrée.

b. Solution de B_{12} ^{60}Co. — Solution *a* : dilution au 1/50e d'une solution standard « Merck », à 21 mμg et 1 μC/ml; 1 ml de la solution correspond à 13 000 coups par minute. Solution *b* : solution *a* diluée au 1/5e.

c. Facteur intrinsèque. — Un mélange, obtenu par homogénéisation des parties glandulaires de 12 estomacs de rats dans 60 ml d'eau, fut soumis

à une centrifugation; 1 ml de liquide surnageant correspond à 0,2 d'un estomac de rat.

TABLEAU I.

Fixation intestinale de B_{12} ^{60}Co *dans l'intestin grêle entier du Rat. % de la dose administrée.*

B_{12} seule.	B_{12} + f. i.	
2,48.....	25,58	7,42
3,44.....	5,83	18,80
2,14.....	13,10	34,70
0,88.....	4,86	12,50
0,63.....	31,70	21,30
1,23.....	19,10	22,20
1,13.....	26,30	22,36
1,93.....	14,45	26,90
–	–	22,90
M = 1,73 ± 0,944	20,76 ± 8,81	

TABLEAU II.

Fixation intestinale de B_{12} ^{60}Co *dans une anse d'intestin grêle, de* 10 cm, *à proximité du cæcum. % de la dose administrée.*

B_{12} seule.	B_{12} + f. i.
0,89....	10,74
2,93....	5,69
1,37....	12,65
3,11....	9,33
0,83....	8,32
0,80....	11,71
0,75....	–
1,65....	–
1,40....	–
1,52 ± 1,164	10,55 ± 2,68

Les résultats font apparaître une différence considérable dans la fixation intestinale de B_{12}, suivant que le facteur intrinsèque est absent ou présent. Dans les expériences faites sur l'intestin grêle entier, la dispersion des résultats en présence du f. i. est plus importante que dans les expériences faites avec une anse intestinale de 10 cm et évacuée de son liquide de lavage.

Conclusion. — 1. Une anse intestinale, formée par une partie ou la totalité de l'intestin grêle d'un rat normal, et lavée par perfusion, fixe, dans sa muqueuse, la vitamine B_{12} à un taux supérieur en présence de facteur intrinsèque qu'en son absence.

2. On a décrit une méthode qui permet, dans une expérience de courte durée chez le Rat normal, de mettre en évidence l'action du facteur intrinsèque.

(1) H. O. Nieweg, S. C. Shen et W. B. Castle, *Proc. Soc. exptl. Biol. Med.*, 94, 1957, p. 223-230.

(2) E. S. Holdsworth et M. E. Coates, Ier *Symposium Européen sur la vitamine* B_{12} *et le facteur intrinsèque*, Hambourg, 1957, Enke, Stuttgart, p. 241-243.

(3) E. S. Holdsworth et M. E. Coates, *Annual Meeting of the Biochemical Society*, 18 avril 1958. A paraître dans *Bioch. J.*, 1958.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté de Médecine, Nancy.*)

CYTOLOGIE. — *Mise en évidence de lipoprotéines à groupements* —SH *au niveau des grains de sécrétion des cellules neuro-sécrétrices de la Blatte,* Blabera fusca *Br.* Note de Mme **Paulette Brousse**, MM. **Simon Idelman** et **Daniel Zagury**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'étude histochimique des produits de neuro-sécrétion des Invertébrés n'a pu jusqu'à présent, dans la majorité des cas, révéler des lipides (Gabe, 1954) (1). La mise en évidence par l'un d'entre nous d'un complexe lipoprotidique à groupements —SH au niveau de l'hypothalamus des Vertébrés (non encore publié) nous a suggéré de rechercher ce même complexe au niveau des cellules neuro-sécrétrices des Insectes. Nous avons choisi comme sujet d'étude la Blatte, *Blabera fusca* Br.

Les ganglions cérébroïdes et le ganglion frontal sont isolés après décapitation et fixés, soit dans le liquide de Helly, soit dans le liquide de Bouin aqueux. L'inclusion est faite classiquement à la paraffine.

En même temps que les réactions étudiées, nous pratiquons une coloration topographique à la fuchsine-paraldéhyde (Gabe, 1953) (2).

1. En vue de la *détection de la composante lipidique* du complexe, nous avons procédé de la manière suivante, sur des coupes sériées fixées au Helly.

1° Une lame est colorée directement par le noir Soudan B.

2° Une autre lame est oxydée préalablement par le mélange de Gomori, puis traitée par le noir Soudan.

3° Une troisième lame subit, après l'oxydation, un traitement à la pyridine à 60° pendant 24 h.

Les grains de sécrétion, colorés en pourpre par la fuchsine paraldéhyde, apparaissent sous forme de grains ou plus souvent de *flaques* noires sur les lames traitées dans les conditions 2°, alors que les témoins 1° et 3° sont négatifs.

Cette soudanophilie élective permet de conclure à la présence de lipides dans les grains de sécrétion.

2. En vue de la *détection des groupements* —SH *liés aux protéines* nous avons utilisé sur les pièces fixées au Bouin la réaction au néotétrazolium en présence de cyanure de sodium à pH 8,8 et à 60° selon la technique de Gomori (1956) (3). La lame témoin est traitée au préalable par l'acide monoiodacétique.

Dans ces conditions, on retrouve, mais en pourpre, les mêmes images que celles obtenues avec le noir Soudan. Les lames témoins restent incolores.

Nous pouvons donc conclure à l'existence dans les grains de sécrétion

des cellules neuro-sécrétrices de *Blabera fusca* Br. d'un complexe lipoprotidique à groupements —SH. Si les recherches des lipides se sont révélées négatives jusqu'à présent, c'est qu'ils étaient masqués dans un complexe qu'une coupure oxydative a permis de visualiser histochimiquement.

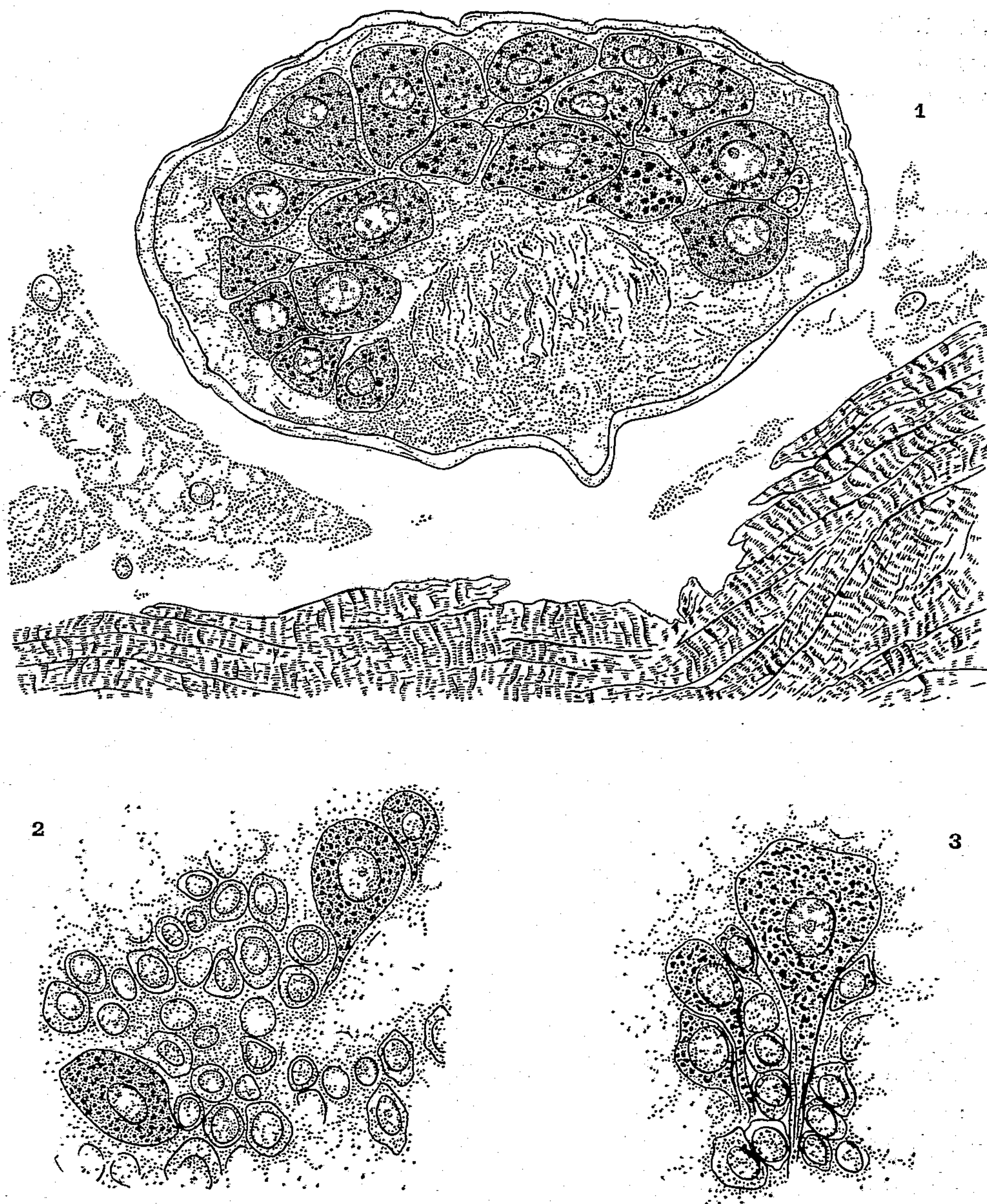


Fig. 1. — Ganglion frontal de *Blabera fusca* Br. Fixation au liquide de Helly. Coloration au noir Soudan. (Grandissement : × 1 000.)

Fig. 2. — Cellules neuro-sécrétrices de la *pars intercerebralis* de *Blabera fusca* Br. Fixation au liquide de Helly. Coloration au noir Soudan. (Grandissement final : × 1000.)

Fig. 3. — Cellule neuro-sécrétrice de la *pars intercerebralis* de *Blabera fusca* Br. Fixation au liquide de Bouin. Coloration au néotétrazolium. (Grandissement × 1 000.)

L'intérêt de ces résultats est multiple. Il permet d'envisager un rapport de convergence entre les cellules neuro-sécrétrices des Invertébrés et l'hypothalamus des Vertébrés. Une généralisation de ces phénomènes et une étude histo-physiologique sont actuellement en cours.

(1) M. GABE, *L'Année biologique*, 30, 1954, fasc. 1-2, p. 5-62.
(2) M. GABE, *Bull. de Micr. appl.*, 3, 1953, p. 11-12, 153-162.
(3) G. GOMORI, *Quart. J. Micr. Sc.*, 97, 1956, p. 1-9.

CYTOLOGIE. — *La sécrétion nucléolaire des chromosomes géants chez le Chironome* (Chironomus plumosus, *Insecte diptère*). Note de Mlle **JACQUELINE MASSON**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Dans les noyaux salivaires du Chironome (*Chironomus plumosus*), on peut généralement observer, à côté des chromosomes géants et de l'énorme nucléole, disséminés dans le suc nucléaire, de petits corps arrondis : les nucléoles accessoires (*Nebennukleolen* de Bauer.) Comme le nucléole, ils sont fortement colorés en rouge par le colorant de Mann biacide (éosine, bleu de méthyle); ils sont pyroninophiles et Feulgen-négatifs; ils prennent l'hématoxyline, deviennent bruns par la réaction fer-acide pyrogallique, tandis que les chromosomes sont vert foncé. Les résultats sont les mêmes, que la fixation soit pratiquée à l'osmium, au sublimé, ou au formol. Dans certaines coupes favorables intéressant le noyau qui se trouve alors dans un état physiologique particulier, on peut observer la formation de ces petits corps à caractéristiques nucléolaires.

Le chromosome présente, à certains niveaux de sa longueur, des granules plus ou moins gros, rangés en bandes transversales qui, rouge vif (par le Mann), se distinguent aisément des chromomères bleus. Chaque granule semble être porté par un chromonema; certains sont à la limite de la visibilité, mais en général, ils ont un diamètre supérieur à celui des grains appelés chromomères; d'autres présentent une section sensiblement de même surface que celle des petits corps arrondis. Lorsque la goutte de sécrétion est suffisamment grosse pour vaincre la résistance de la « membrane chromosomique », elle tombe dans le suc nucléaire. Ainsi, nous avons pu voir à trois reprises, dans des coupes différentes, la goutte encore attachée au chromosome par sa « queue ». La forme piriforme ou en larme est caractéristique d'une goutte qui se détache de son point d'adhérence. Au niveau où la goutte sécrétée se détache du chromosome, les granules voisins sont aussi assez gros.

Dans le noyau salivaire, le chromosome IV porte le nucléole, ou anneau de Balbiani. On peut observer facilement ses formes variées, puisqu'il

prend les colorants spécifiques de l'acide ribonucléique. En rassemblant toutes les images sous lesquelles se présente cet organite, en analysant sa structure sur des coupes fines sériées, et en essayant de le reconstituer dans l'espace, deux idées essentielles se dégagent sur la formation nucléolaire :

1° La substance nucléolaire recouvre une grande surface du chromosome, et l'entoure plus ou moins, l'encapuchonne plus ou moins; mais en section longitudinale dans l'intimité du chromosome, elle se localise en bandes ou en gouttes. La masse de sécrétion étant grande, la substance sécrétée vient s'étaler sur le chromosome de part et d'autre du point d'origine, puis le recouvre par étapes successives, pour former un anneau.

2° Au niveau de la formation nucléolaire, le couple de chromosomes IV présente, soit ses deux constituants, séparés et écartés, soit quatre chromatides espacées (comme si chaque chromosome avait subi une division par fissuration longitudinale), ou bien encore un large faisceau de fibrilles (1), formées d'un chromonema ou de plusieurs chromonemata groupés. Le nucléole semble prendre naissance par une sécrétion, à un niveau déterminé des chromonemata. Le grain sécrété ne se détache pas du chromosome, mais au fur et à mesure qu'il grossit, il le recouvre. Cette sécrétion distend les enroulements des chromonemata; nous avons pu observer des boucles de ces derniers présentant une réaction de Feulgen-positive, dans un nucléole coloré par le vert-lumière.

Le nucléole présente dans sa masse des zones, bourrées de granulations soudanophiles et Feulgen-positives (4). Cet organite serait-il ainsi le lieu de transformations chimiques, ayant un rôle, soit de relai entre le chromosome et le cytoplasme, soit plus simplement de mise en réserve ? Des animaux sous-alimentés (ne formant plus d'hémoglobine) montrent des nucléoles très riches en granules, comme si le ralentissement des synthèses protéiques augmentait leur production, ou empêchait leur utilisation.

En conclusion, la substance riche en acide ribonucléique (5) qui constitue les corps arrondis ou le nucléole, est une substance sécrétée qui se détache du chromosome. Est-ce le chromonema qui est le responsable de la sécrétion (la disposition des granules sur le chromosome, image d'organisateur nucléolaire sur l'unité polyténique, le fait penser) ? Est-ce le nucléolonema (3) enroulé sur chaque chromosome qui donne naissance à la « partie amorphe » ? Les petits corps arrondis se rassemblent-ils dans le nucléole ou restent-ils toujours autonomes ?

Ces observations, en cytologie ordinaire, conformes aux grandes théories actuelles (2), sont les préliminaires à une étude plus précise sur les éléments constitutifs du chromosome géant.

(1) H. Bauer et W. Beermann, *Chromosoma*, 4-S, 1952.

(2) T. Caspersson, *Cell growth and cell function*, Norton, New-York, 1950.

(³) C. Estable et J. Sotelo, *in Symposium on the fine structure of cells*, Leiden, 1954.
(⁴) J. Mulnard, *Arch. Biol.*, 67, nos 3-4, 1956.
(⁵) S. R. Pelc et A. Howard, *Exp. Cell. Res.*, 10, 1956.

ANTHROPOLOGIE. — *Sur l'anthropologie des populations de la Savoie.* Note (*) de Mme **Ginette Billy**, présentée par M. Louis Fage.

Une enquête anthropologique effectuée sur environ 500 sujets a montré que le Savoyard est un « grand brachycéphale blond » qui se différencie du type Alpin communément admis.

Les seules données anthropologiques sur la population savoyarde datent pour la plupart du siècle dernier et ne concernent que la stature (Broca, 1868), l'indice céphalique (Collignon, 1890) et la couleur des yeux et des cheveux (Topinard, 1889). On ne trouve cependant aucune recherche systématique permettant d'utiles comparaisons raciales. Dans ce but nous avons étudié, au cours d'une enquête en Savoie, une série de sujets essentiellement d'origine savoyarde, âgés de 21 à 65 ans et recrutés dans différents milieux sociaux. Nous avons relevé, sur chacun d'eux, la presque totalité des caractères métriques ainsi que les caractères descriptifs essentiels et la pigmentation des yeux et des cheveux.

Nos principaux résultats concernant la série masculine sont rassemblés dans le tableau ci-dessous (¹) :

	N.	$M \pm \sigma_M$.	Min.	Max.	σ.	V.
Stature	284	168,9 ± 0,4	151,5	188,5	6,61	3,9
Taille assis	280	89,5 ± 0,2	77,9	98,5	3,25	3,6
Indice cormique	280	53,1 ± 0,1	49,1	56,5	1,31	2,5
Membre supérieur :						
Longueur du membre supérieur	70	77,4 ± 0,5	66,9	84,3	3,84	5,0
» relative	70	45,6 ± 0,1	43,6	48,2	0,96	2,1
» du bras	70	33,8 ± 0,2	29,3	37,8	1,75	5,2
» de l'avant-bras	70	25,4 ± 0,2	21,2	28,0	1,46	5,7
Indice brachial	70	74,9 ± 0,4	66,6	85,6	3,03	4,0
» de la main	70	46,2 ± 0,2	41,2	51,4	2,08	4,5
Membre inférieur :						
Hauteur ilio-spinale	68	96,4 ± 0,6	86,0	107,0	5,31	5,5
» relative	68	56,9 ± 0,2	54,2	59,5	1,29	2,3
Indice intermembral	67	80,3 ± 0,2	75,6	85,3	2,00	2,5
Longueur de la cuisse	68	51,9 ± 0,4	44,8	57,9	3,11	6,0
» de la jambe	68	38,2 ± 0,4	30,9	43,2	3,13	8,2
Indice crural	68	73,7 ± 0,7	62,2	84,9	5,68	7,7
» du pied	67	39,2 ± 0,2	34,4	44,2	1,93	4,9

Crâne :						
Longueur maximum de la tête..	290	191,4 ± 0,4	175	208	7,04	3,7
Largeur maximum de la tête...	290	160,3 ± 0,4	144	178	6,37	4,0
Hauteur auriculaire...........	289	124,6 ± 0,3	110	141	5,21	4,2
Indice céphalique.............	290	83,8 ± 0,2	73,4	95,5	4,18	5,0
» de hauteur-longueur....	289	65,0 ± 0,2	57,5	73,6	3,04	4,7
» de hauteur-largeur......	289	77,8 ± 0,2	67,2	90,5	3,74	4,8
» fronto-pariétal.........	290	69,1 ± 0,2	59,9	78,3	3,48	5,0
Face :						
Largeur bizygomatique........	290	145,5 ± 0,4	130	159	6,02	4,1
» bigoniaque...........	290	109,8 ± 0,3	95	127	5,91	5,4
Hauteur fac. morph...........	290	126,0 ± 0,3	109	138	5,84	4,6
» fac. sup..............	290	78,4 ± 0,2	66	89	4,19	5,3
Indice zygo-mandib...........	290	75,5 ± 0,2	64,2	85,5	3,51	4,6
» fac. morph.............	290	86,8 ± 0,3	73,1	100,0	4,95	5,7
» fac. sup...............	290	53,9 ± 0,2	44,9	63,1	3,30	6,1
» nasal..................	290	63,2 ± 0,4	47,6	78,8	6,29	10,0
» auriculaire............	290	54,0 ± 0,2	42,6	65,6	3,70	6,8

Notre série comprend 72,5 % de sujets de taille élevée ou sur-moyenne avec 52,5 % de macrocormes. Le membre supérieur est moyen avec tendance au membre court, la longueur de l'avant-bras étant courte par rapport à celle du bras, et la main moyenne. Le membre inférieur est long : 48,5 % des sujets sont macroskèles. Les Savoyards sont brachycéphales et hyperbrachycéphales (74,8 %). La tête est en général hypsicéphale (77,5 %) et tapinocéphale (64,7 %). La face est leptoprosope ou mésoprosope et le nez étroit (77,6 %). Les yeux sont bleus ou clairs dans 43,5 % des cas, et les cheveux bruns (57,7 %).

Pour la série féminine, les résultats obtenus sont les suivants :

	N.	$M \pm \sigma_M$.	Min.	Max.	σ.	V.
Stature......................	185	158,5 ± 0,4	141,0	176,5	6,00	3,8
Taille assis..................	183	84,6 ± 0,2	74,6	91,7	2,90	3,4
Indice cormique..............	183	53,5 ± 0,1	50,5	57,3	1,37	2,6
Membre supérieur :						
Longueur du membre supérieur.	110	70,1 ± 0,3	62,8	81,3	3,53	5,0
» relative............	110	44,3 ± 0,1	41,6	47,4	1,18	2,7
» du bras..............	110	30,7 ± 0,2	27,3	36,3	1,71	5,6
» de l'avant-bras......	110	22,8 ± 0,1	19,5	26,6	1,42	6,2
Indice brachial...............	110	74,5 ± 0,3	66,3	84,1	3,24	4,3
» de la main............	110	43,4 ± 0,2	38,6	47,8	1,83	4,2
Membre inférieur :						
Hauteur ilio-spinale..........	110	89,5 ± 0,5	78,2	105,5	5,04	5,6
» relative.............	110	56,4 ± 0,1	52,9	62,4	1,47	2,6
Indice intermembral...........	110	78,4 ± 0,2	69,8	83,7	2,24	2,9
Longueur de la cuisse.........	110	48,7 ± 0,3	42,3	58,8	3,16	6,5
» de la jambe.........	109	35,1 ± 0,3	28,6	42,3	2,68	7,6
Indice crural.................	109	72,2 ± 0,5	59,3	85,3	5,33	7,4
» du pied..............	107	38,8 ± 0,2	33,3	42,5	1,95	5,0

Crâne :

Longueur maximum de la tête..	190	182,4 ± 0,4	166	199	5,83	3,2
Largeur maximum de la tête....	190	153,9 ± 0,4	140	168	5,37	3,5
Hauteur auriculaire...........	190	120,7 ± 0,3	110	133	4,72	3,9
Indice céphalique.............	190	84,4 ± 0,2	75,5	95,2	3,52	4,2
» de hauteur-longueur....	190	66,2 ± 0,2	57,9	74,3	2,92	4,4
» de hauteur-largeur......	190	78,4 ± 0,3	68,5	87,2	3,74	4,8
» fronto-pariétal.........	190	70,0 ± 0,2	60,4	78,0	3,11	4,4

Face :

Largeur bizygomatique........	190	137,8 ± 0,4	125	149	5,24	3,8
» bigoniaque...........	190	102,0 ± 0,3	89	111	4,33	4,2
Hauteur fac. morph...........	190	116,9 ± 0,4	102	129	5,76	4,9
» fac. sup..............	190	72,9 ± 0,3	64	81	3,97	5,4
Indice zygo-mandib...........	190	74,1 ± 0,2	67,4	83,2	3,02	4,1
» fac. morph.............	190	85,0 ± 0,3	74,0	96,2	4,42	5,2
» fac. sup................	190	52,9 ± 0,2	44,8	60,0	2,91	5,5
» nasal,..................	190	60,9 ± 0,4	44,8	75,5	5,72	9,4
» auriculaire.............	190	53,7 ± 0,3	41,6	65,9	3,88	7,2

Les Savoyardes comprennent 72,4 % de sujets de grande taille. D'une façon générale, le buste est long (67,7 % de macrocormes) et le membre inférieur moyen. La longueur de l'avant-bras est presque toujours courte par rapport à celle du bras (90 %), entraînant pour 72,7 % des sujets un membre supérieur court; la main est moyenne ou étroite. La tête est essentiellement brachycéphale et hyperbrachycéphale (82,6 %). Les caractères d'hypsicéphalie et de tapinocéphalie sont fréquents (89,5 et 59 %), comme chez les hommes. Par contre, la face est plus large et montre une tendance marquée à l'euryprosopie, bien que le nez soit encore leptorhinien. Les yeux sont de pigmentation foncée (48,1 %) et bleue ou claire (28,4 %), répartition qui est inverse de celle observée chez les hommes. Enfin, les cheveux sont également bruns ou châtains, bien que la proportion de cheveux blonds soit plus élevée.

En résumé, les Savoyards ont une stature élevée et un buste long par rapport aux membres. Ils sont caractérisés par une hyperbrachycéphalie associée à une hypsicéphalie et une tapinocéphalie marquées. On peut en conclure que l'hyperbrachycéphalie du Savoyard est le résultat de deux modifications simultanées : raccourcissement et élargissement du crâne.

(*) Séance du 19 mai 1958.

(1) Les mesures du corps sont évaluées en centimètres, celles de la tête en millimètres.

PALÉONTOLOGIE HUMAINE. — *La mandibule acheuléenne de Témara, Maroc.* Note (*) de MM. **Henri V. Vallois** et **Jean Roche**, présentée par M. Louis Fage.

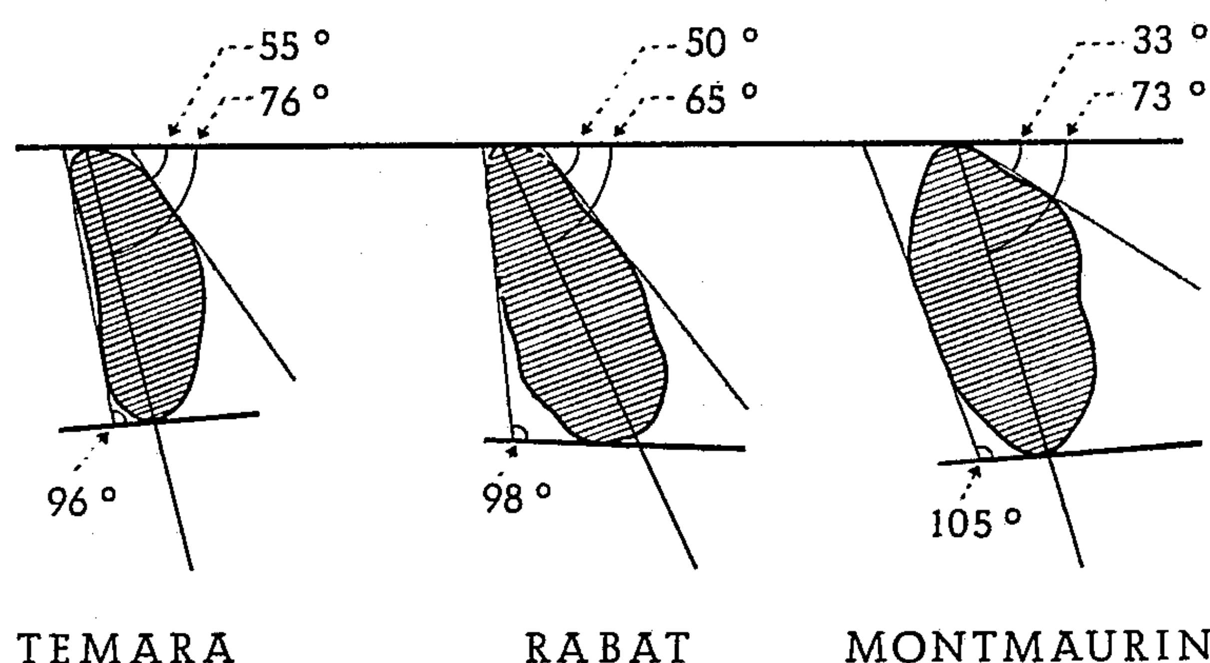
Datant de l'avant-dernier Pluvial ou du début du dernier Interpluvial, cette mandibule s'apparente par ses caractères à la fois à celle de Rabat et au fragment de Sidi-Abderrahman. Ces trois pièces montrent que l'Homme acheuléen, au Maroc, avait un type morphologique plus primitif que celui des Néandertaliens d'Europe.

Cette mandibule, avec quelques autres débris osseux humains, a été découverte par l'un de nous (J. R.) dans la grotte dite des Contrebandiers, à Témara, 17 km au Sud-Ouest de Rabat. Il s'agit d'une grotte creusée dans la falaise littorale ouljienne et qui contenait, plaqués contre les parois, les restes d'une brèche correspondant à un premier remplissage démantelé ultérieurement par la mer. De nouveaux dépôts y avaient ensuite constitué un second remplissage, composé de terres plus ou moins meubles, et qui a livré des industries allant de l'Atérien à l'Enéolithique. L'ancienne brèche, selon E. Choubert, date de l'avant-dernier Pluvial ou du début du dernier Interpluvial : c'est dans un fragment de cette brèche que se trouvait la mandibule humaine. Correspondant à l'Acheuléen supérieur ou tout au plus à la limite acheuléo-atérienne, cette pièce serait ainsi contemporaine de la mandibule de Rabat ([1]), ou peut-être un peu plus ancienne ; elle serait plus jeune par contre que le fragment de Sidi Abderrahman ([2]).

Représentée par la presque totalité de son corps, avec les deux tiers de la branche gauche et deux morceaux de la branche droite, cette mandibule se caractérise par sa massivité, la disposition primitive de sa symphyse, les caractères archaïques de ses dents. Légèrement supérieures à celles de la mandibule de Rabat, ses dimensions générales ne s'écartent pas des moyennes des Hommes actuels, mais un fait important est que le corps garde sensiblement le même volume sur toute sa longueur. Alors que, chez l'Homme actuel, son périmètre diminue régulièrement d'avant en arrière pour atteindre un minimum au niveau de la troisième molaire, ce périmètre, à Témara, est plus élevé au niveau de cette dent qu'à celui de la symphyse. Signalée pour la première fois par Henri-Martin, cette particularité paraît propre aux Néandertaliens et aux Préhominiens. Elle entraîne ce fait que les bords supérieur et inférieur du corps sont à peu près parallèles. La mandibule en même temps est très épaisse. Calculé au niveau du trou mentonnier, l'indice de robustesse atteint le chiffre considérable de 53,7, pratiquement identique à celui de la mandibule de Rabat : 55,5. Le même indice sur la pièce d'Abderrahman est de 49,4.

Toutes ces valeurs, non seulement dépassent de beaucoup celles des Hommes actuels, mais se classent à côté des plus hautes de celles relevées chez les Hommes de Néandertal.

La symphyse a une direction générale oblique en arrière et en bas, l'angle formé par son plan antérieur avec le plan de base (angle mentonnier) étant de 96° contre 98° à Rabat, l'angle de l'axe de la symphyse avec le plan alvéolaire de 76° contre 65° à Rabat. La fuite en arrière du menton est donc un peu moins forte que sur cette dernière pièce. En outre,



Mandibules de Témara, Rabat et Montmaurin. Coupes sagittales passant par la symphyse; la face antérieure est à gauche. Réduit de 1/20e.

la face antérieure de la symphyse présente une ébauche de saillie mentonnière. Mais sa face postérieure est très primitive : sur toute sa hauteur, et tant au niveau du planum alvéolaire qu'au-dessous de celui-ci, elle est en effet absolument lisse, sans trace de crête ou d'apophyse, sans fosse non plus pour le génio-glosse. Une telle disposition n'a jamais été observée chez l'Homme actuel. Chez l'Homme de Néandertal, où il existe presque toujours une certaine atténuation des reliefs, celle-ci ne va pas jusqu'à l'effacement complet et, à Rabat, une crête pour le génio-glosse subsiste encore. La disposition réalisée à Témara est plus primitive même que celle du Sinanthrope.

Un autre caractère qui, celui-là, se retrouve à Rabat et rapproche les deux pièces marocaines des Néandertaliens, est, sur la face interne, l'absence de fosse sublinguale et son remplacement par un large bourrelet qui occupe toute la zone sus-jacente à la ligne mylohyoïdienne. Mais les empreintes digastriques ont un type voisin de celui de l'Homme actuel : elles regardent partiellement en arrière; elles s'arrêtent en dehors au niveau de P 1 alors qu'elles vont jusqu'à M 1 chez les Hommes de Néandertal. L'Homme de Rabat, à ce point de vue, se comporte comme celui de Témara.

La branche montante semble avoir été large et basse comme dans les types humains primitifs; comme chez eux aussi, l'angle de la mâchoire est bien arrondi et l'échancrure sigmoïde paraît peu excavée.

Les dents sont fortes et volumineuses. La longueur de la série prémolaires-molaires est de 55 mm, chiffre à peu près identique à celui de l'Homme de Rabat (56?); celle de la rangée molaire est de 38 mm contre 37 à Rabat et 39,3 à Abderrahman. Mais alors qu'à Rabat les deux prémolaires et les deux premières molaires présentaient un cingulum, caractère extrêmement primitif, celui-ci fait défaut à Témara.

La canine, très large, a sa face vestibulaire nettement trilobée. Au niveau de son bord tranchant, le segment mésial a une direction presque horizontale, comme à Rabat et chez certains Néandertaliens, et la pointe ne se détache pas particulièrement. La première prémolaire a un pont intercuspidien très développé et légèrement reporté du côté mésial, autre caractère primitif. P 2 est tout à fait molariforme. Le cuspide lingual est complètement rejeté vers le bord mésial et le pont qui l'unit au cuspide vestibulaire a pratiquement disparu. Distalement à ces cuspides et occupant une surface qui leur est au moins égale, un large talonide présente une fossette centrale limitée par un bourrelet sur lequel on peut distinguer un endoconide et peut-être même un hypoconide; la dent apparaît ainsi quadrituberculée. Une telle disposition peut s'observer chez les Néandertaliens, mais toujours moins accusée. Elle existe chez l'Homme de Rabat et également chez le Sinanthrope.

Particulièrement volumineuses, les molaires ont des indices de robustesse qui vont de 132 à 156, plus élevés donc qu'à Rabat. Mais, tandis que sur cette mâchoire ces dents diminuent en volume de la troisième à la première, ici, comme chez les Hommes actuels, elles diminuent de la première à la troisième. Sur les trois molaires, d'autre part, le diamètre mésio-distal est supérieur au diamètre vestibulo-lingual; c'est un autre caractère primitif. Sur toutes enfin, il existe un hypoconulide et il semble même y avoir sur M 3 gauche (M 3 droite est détériorée) un faible *tuberculum sextum.* Comme dans les dents archaïques, le métaconide est plus développé que le protoconide. Seule M 1 droite a le type +, les cinq autres molaires ont le type dryopithécien. Sans marquer un taurodontisme excessif, toutes ces dents enfin ont une cavité pulpaire largement développée.

Comme la mandibule de Rabat, et semble-t-il aussi celle de Sidi Abderrahman, la mandibule de Témara présente ainsi un ensemble de caractères dont certains rappellent les Néandertaliens, quelques-uns sont plus avancés, un plus grand nombre sont nettement plus primitifs. Sans doute, ces trois mandibules proviennent-elles d'un groupe qui se développait en Afrique du Nord parallèlement aux Prénéandertaliens de

Steinheim et de Montmaurin en Europe. Entre elles trois cependant il n'y a pas identité. Il n'est pas possible pour le moment de discerner si les différences qui les séparent relèvent de la simple variabilité individuelle ou du fait qu'elles pourraient éventuellement appartenir à des stades évolutifs distincts.

(*) Séance du 19 mai 1958.
(1) *Comptes rendus*, 221, 1945, p. 669.
(2) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1661.

(*Musée de l'Homme, Paris.*)

ZOOLOGIE. — *Importance du superparasitisme et son élimination chez* Microgaster globatus *Nees* (*Insecte hyménoptère braconide*). Note (*) de M. **Vincent Labeyrie**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Microgaster globatus Nees, parasite des chenilles de la Teigne du Poireau (*Acrolepia assectella* Zeller) (1), incapable de discerner les hôtes déjà parasités peut pondre jusqu'à 77 œufs dans une même chenille (2); malgré cela seule, une seule larve du cinquième stade sort de la prénymphe du Lépidoptère.

Pourtant, après une incubation de 24 à 48 h, toutes les larves nouveau-nées du parasite peuvent être observées, actives, flottant dans la cavité générale de l'hôte.

L'élimination des larves en surnombre a donc lieu pendant la vie larvaire de l'hôte.

L'examen du nombre et du stade des larves de *M. globatus* contenues dans 194 chenilles d'*A. assectella*, en fonction du temps écoulé depuis le moment où l'œuf a été déposé, a permis de préciser le stade auquel l'élimination des larves en surnombre a eu lieu.

Fréquence du nombre de larves de différents stades par chenille.

	Nombre d'hôtes contenant *n* larves par chenille.				
Stade du parasite.	1.	2.	3.	4.	5.
Larves au premier stade	25	12	4	1	1
» deuxième »	34	3	4	1	1
» troisième »	59	0	0	0	0
» quatrième »	49	0	0	0	0

Le tableau précédent nous montre que, quel que soit le nombre d'œufs pondus dans une chenille, il n'y a jamais plusieurs larves du troisième ou du quatrième stade à l'intérieur d'un même hôte. Alors que chez de nombreux *Ichneumonoidea*, l'élimination des larves en surnombre résulte de

combats entre larves nouveau-nées, rien de tel n'a pu être observé chez *M. globatus*; d'ailleurs les larves des deux premiers stades possèdent des mandibules dont l'angle d'ouverture maximum est de l'ordre de 30° elles; servent à provoquer un courant vers l'orifice buccal et sont impropre à mordre.

L'élimination des larves en surnombre semble plutôt due à une réaction de l'hôte provoquée par l'éclosion de la première larve. En effet apparaît alors, autour des autres larves, une gaine, rapidement continue, de grosses cellules entourées d'une zone de cellules moins bien définies.

La première larve éclose échappe seule à cet enkystement qui ne se produit jamais par ailleurs autour des œufs même si la première larve, dont l'éclosion déclenche le phénomène, apparaît longtemps avant les autres.

La larve enkystée conserve pendant quelques heures une grande vitalité et des mouvements de brassage mandibulaires peuvent encore être observés. En aucun cas, il n'y a adhérence entre les grosses cellules de l'intérieur de la « capsule » et la larve. Les mouvements cessent après avoir diminué progressivement; on observe ensuite, généralement, une désagrégation progressive du parasite dont les contours commencent par devenir flous, mais, parfois, la larve, au lieu de se désagréger se ratatine au centre de la capsule.

Vingt-quatre heures après le début de l'enkystement, le processus est terminé. Il y a ensuite résorption de la capsule.

Chez *A. assectella*, la disparition des larves en surnombre est toujours totale. Cette élimination a, dans tous les cas sauf un, été effectuée dans les trois jours qui ont suivi l'éclosion de la première larve, c'est-à-dire que toutes les larves en surnombre sauf une, ont été éliminées au premier stade ou au début du deuxième.

Il nous est arrivé de rencontrer dans une chenille deux larves à la fin du deuxième stade, âgées d'environ quatre jours. Les positions respectives de ces deux parasites, chacun à une extrémité de l'hôte, laisse supposer que la réaction d'élimination a lieu au voisinage immédiat du lieu d'éclosion de la larve, la diffusion étant alors progressive.

L'examen du tableau précisant la fréquence de larves des premier et deuxième stades dans des chenilles montre par ailleurs que la résorption est plus rapide lorsqu'il n'y a qu'une larve en surnombre. En effet, pour 12 hôtes contenant deux larves du premier stade, on n'en compte plus que trois renfermant deux larves du deuxième stade, tandis que les nombres d'hôtes contenant trois, quatre et cinq larves du premier et du deuxième stades sont identiques.

Cette diminution de la rapidité d'action en fonction du nombre de larves à enkyster est à rapprocher des observations de Schneider [3] qui a cons-

taté une régression du pouvoir phagocytaire des *Syrphidæ* quand le nombre des parasites du genre *Diplazon* dans un seul hôte augmente.

Le processus d'élimination des larves en surnombre de *M. globatus* diffère donc des phénomènes observés par de nombreux auteurs, en particulier par Daniel (4) chez *Macrocentrus ancylivorus* Roh. où l'apparition d'une larve arrête le développement de tous les parasites moins avancés à quelque stade embryonnaire qu'ils soient.

Les aspects originaux observés chez *M. globatus* révèlent la complexité des phénomènes d'élimination des parasites internes chez les Insectes. La connaissance de ces réactions physiologiques instruit sur la réussite possible de l'utilisation de nombreux entomophages.

(*) Séance du 19 mai 1958.

(1) V. LABEYRIE et R. PONS, *Bull. Soc. Ent. Fr.*, 56, (2), 1951, p. 31.
(2) V. LABEYRIE, *S. Ent. Fr.* (sous presse).
(3) F. SCHNEIDER, *Sonder. Viertelj. Naturf. Gesell. Zurich.*, 95, 1950, p. 22-44.
(4) D. M. DANIEL, *Tech. Bull.*, 1932, (187); *N. Y. St. Agr. Exp. Sta.*, p. 1-101.

BIOLOGIE. — *Recherche de phytoagglutinines dans les graines de la Légumineuse* Dolichos lablab *L.* Note (*) de Mlle **ANDRÉE TÉTRY**, Mme **ÉLIANE SUTTON** † et M. **JEAN MOULLEC**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Poursuivant nos analyses de graines, nous avons examiné les graines de la Légumineuse *Dolichos lablab* L.

La technique est toujours la même (1).

L'extrait pur de graines agglutine vivement tous les globules A_1, A_2, O, B; l'agglutination se manifeste jusqu'à la dilution 1/32. L'extrait renferme

		Extrait						
	Globules.	pur.	1/2.	1/4.	1/8.	1/16.	1/32.	1/64.
4°	A_1	+++	+++	+++	+++	++	—	—
	A_2	+++	+++	+++	++	—	—	—
	O	++	+	—	—	—	—	—
	B	+++	++	++	++	+	—	—
12°	A_1	+++ h	+++	+++	+++	++	(+)	—
	A_2	+++ h	+++	++	+	—	—	—
	O	++ h	++	++	++	—	—	—
	B	+++ h	+++	+++	++	+	—	—
37°	A_1	+++ h	+++ h	+++	+++	++	—	—
	A_2	+++ h	+++ h	+++	+++	++	+	—
	O	++ h	++ h	++	++	+	—	—
	B	+++ h	+++ h	+++	+++	++	+	—

+++, ++, +, (+), (—), — : agglutination très forte à agglutination nulle.
h, hémolyse.

donc une agglutinine non spécifique. Le titrage aux trois températures donne les mêmes résultats; aux basses températures 4 et 12°, l'agglutination plus faible des globules O et A_2, permet de soupçonner la présence d'agglutinines anti-A_1 et anti-B; 37° représente l'optimum thermique de l'agglutinine non spécifique ainsi que le montre le tableau.

Afin de préciser la nature des agglutinines et de voir s'il était possible de les isoler, des absorptions ont été faites. Les absorptions avec les salives des sujets A, B, O et avec les globules A, B, O, donnent les mêmes résultats. L'absorption avec les globules A et la salive A met en évidence une agglutinine anti-B; l'absorption avec les globules B et la salive B, met en évidence une agglutinine anti-A. L'absorption avec les globules O et la salive O, se fait mal. L'extrait de graine renferme donc une agglutinine anti-A_1 et une agglutinine anti-B, qui sont isolables par des absorptions convenables.

Le titrage de l'extrait absorbé aux trois températures montre que les agglutinines anti-A_1 et anti-B, ont leur optimum thermique aux basses températures 4 et 12°; à 37° l'agglutinine non spécifique réapparaît; comme l'indique le tableau :

		Extrait absorbé par la salive B				Extrait absorbé par la salive A			
	Globules.	1/2.	1/4.	1/8.	1/16.	1/2.	1/4.	1/8.	1/16.
4°	A_1	++	++	(+)	—	—	—	—	—
	A_2	—	—	—	—	—	—	—	—
	O	—	—	—	—	—	—	—	—
	B	—	—	—	—	++	++	(—)	—
12°	A_1	+++	++	(+)	—	—	—	—	—
	A_2	—	—	—	—	—	—	—	—
	O	—	—	—	—	—	—	—	—
	B	—	—	—	—	++	++	(+)	—
37°	A_1	++	+	—	—	++	+	—	—
	A_2	+	(—)	—	—	+	—	—	—
	O	+	(—)	—	—	(+)	(+)	—	—
	B	+	+	—	—	(+)	(+)	—	—

+++, ++, +, (+), (—), — : agglutination très forte à agglutination nulle.

Conclusions. — L'extrait de graines de *Dolichos lablab* L. renferme une agglutinine non spécifique et un mélange d'agglutinines anti-A_1 et anti-B susceptibles d'être isolées par des absorptions convenables. L'optimum thermique des deux agglutinines spécifiques est à 12°; celui de l'agglutinine non spécifique est à 37°.

(*) Séance du 19 mai 1958.

(1) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2930.

BIOLOGIE. — *Comportement sexuel et modalités de la fécondation chez l'Oniscoïde* Porcellio dilatatus *Brandt*. Note (*) de M. **Jean-Jacques Legrand**, transmise par M. Albert Vandel.

La reconnaissance de la ♀ par le ♂ est essentiellement antennaire et, semble-t-il, gustative et tactile. Lors de la copulation le ♂ se tient sur le dos de la ♀ et féconde successivement les deux orifices génitaux de façon croisée. Ce sont les endopodites de la seconde paire de pléopodes qui, en restant encastrés dans les gouttières spermatiques des endopodites 1, pénètrent dans l'orifice ♀.

Le seul naturaliste qui ait décrit l'accouplement des Oniscoïdes est Schöbl (1880), dont les observations ont porté sur *Porcellio scaber* : l'accouplement aurait lieu de nuit; le ♂ palpe la ♀ à l'aide de ses antennes, finalement la renverse sur le dos et féconde simultanément les deux orifices génitaux.

La conduite de nombreux élevages m'a permis d'observer maintes fois l'accouplement de *Porcellio dilatatus* et même de le provoquer dans un but expérimental, pour des études de Génétique ou de Physiologie. Il peut intervenir à toute heure de la journée.

Reconnaissance de la ♀ par le ♂.

L'observation montre qu'un ♂, mis en présence d'une ♀ pubère et non gravide, peut la rencontrer plusieurs fois et même passer dessus sans s'arrêter : son comportement sexuel n'est en fait déclenché que si la pointe de ses antennes prend contact avec une partie quelconque du corps de la ♀. Dès que la longue soie sensorielle, en forme de quille terminée par un mucron pointu, qui surmonte l'extrémité du dernier article du fouet antennaire a effleuré, par hasard, le dos d'une ♀, le comportement se déclenche. La section du dernier article ou même seulement l'ablation de la soie terminale rend impossible ce déclenchement dans les conditions normales.

Comportement d'appétance du ♂. — Dès ce contact le ♂ s'immobilise, ou a un petit sursaut et s'immobilise. Ses antennes prennent une orientation caractéristique : alors qu'elles se tiennent normalement étendues en avant, plus ou moins obliques, en fouillant l'espace par petites touches légères assurées par des mouvements de géniculation du fouet, elles s'immobilisent brusquement; le fouet, constitué par les deux articles terminaux, subit une géniculation de 90° par rapport à la hampe et se place perpendiculairement au dos de la ♀. Si celle-ci reste immobile le ♂, après quelques secondes d'arrêt, avance par saccades vers elle et lui palpe les tergites. Si la ♀ s'enfuit il court après elle mais ne la rejoint que si la course s'effectue approximativement dans l'axe de son corps : si la ♀ part trop obliquement, le ♂ fonce en aveugle, tâtonnant à l'aide de ses antennes. Sa démarche

reste par la suite plus agitée mais seul le contact antennaire permettra une nouvelle reconnaissance.

Lors de cette deuxième rencontre — ou, si la ♀ était restée passive, après le palpage déclenché par la première reconnaissance — le ♂ saute sur le dos de la ♀ et commence à contracter rythmiquement son abdomen. Cette contraction a pour effet de projeter le sperme contenu dans la vésicule séminale vers le canal déférent et de le faire s'écouler, à sa sortie de l'apophyse génitale, dans les gouttières spermatiques des endopodites de la première paire de pléopodes. Cet écoulement est facilité par des mouvements de va-et-vient des endopodites 2, en forme de fins stylets, qui s'encastrent dans les gouttières précitées.

En même temps qu'il remplit ses gouttières spermatiques, le ♂ se met à gratter activement le dos de la ♀, d'une part, à l'aide de ses pièces buccales qui lèchent le vertex, d'autre part, à l'aide de ses pattes antérieures — les trois premières paires en général — qui piétinent de façon saccadée les tergites. Les antennes peuvent continuer à palper ou cesser le contact. Le stimulus perçu par les antennes semble ainsi relayé dans cette seconde phase par un stimulus perçu à la fois par les soies sensorielles des pièces buccales et des péréiopodes.

Ce comportement peut durer assez longtemps (5 mn). Il peut même s'arrêter là : le ♂ restant immobile sur le dos de la ♀. Tout mouvement de fuite de la ♀ est alors susceptible de réveiller l'appétance du ♂, même si la fuite est provoquée par l'observateur en effleurant l'extrémité de l'abdomen de la ♀ à l'aide d'une pointe fine. C'est donc un stimulus tactile qui déclenche la dernière phase du comportement sexuel. Chez des ♂ privés de leurs antennes j'ai observé plusieurs fois le déclenchement d'un tel comportement envers des individus d'espèces différentes, simplement provoqué par un mouvement de fuite de ces derniers, alors que le ♂ passait par hasard sur leur dos.

Acte consommatoire. — Le ♂, primitivement orienté dans le même sens que la ♀, se place obliquement. Il se met à brosser activement les tergites antérieurs et moyens du côté droit à l'aide de ses pattes antérieures, en s'efforçant en même temps de glisser la pointe de son abdomen sous la ♀ et du côté opposé. Les deux dernières pattes droites (p. 6 et 7), complètement étendues, participent à l'appui assuré également par les autres pattes droites; en aucun cas les péréiopodes opposés ne prennent appui sur le sol. L'intromission suppose l'accord de la ♀ qui se soulève obliquement en étendant ses péréiopodes gauches antérieurs et postérieurs. Le ♂ glisse alors son abdomen sous la ♀ et la pointe de son endopodite 1 gauche, plus ou moins érigée, est amenée contre l'orifice génital droit. Les pointes des endopodites 1 sont écartées au maximum, mais leur coaptation avec l'apophyse génitale leur interdit toute fécondation simultanée des deux

orifices. C'est bien la pointe des endopodites 2 qui, tout en continuant son mouvement de va-et-vient dans les gouttières spermatiques des endopodites 1, pénètre dans l'ouverture génitale. Pendant l'intromission le ♂ continue ses contractions abdominales et souvent ses caresses, dorsalement et même ventralement, à l'aide de ses pattes antérieures et moyennes. Seules les deux dernières restent immobiles.

La fécondation du premier orifice génital prend fin au bout de 5 à 7 mn. Le ♂ revient alors sur le dos de la ♀, continue ses contractions abdominales pendant quelques minutes puis effectue la même manœuvre que précédemment mais du côté opposé, aboutissant à la fécondation de l'orifice symétrique. Il peut aussi bien commencer par l'orifice gauche que par celui de droite.

Mue de la ♀ et comportement sexuel du ♂. — Le comportement du ♂ est nettement plus actif envers une ♀ pubère qui vient d'effectuer une mue, qu'elle ait été ou non fécondée au préalable. J'ai maintes fois observé que lorsque la ♀ a mué seulement de la partie postérieure, c'est le contact de cette portion qui déclenche immédiatement le comportement d'appétance. Il y a par contre fréquemment interruption du comportement lorsque le ♂, ayant couvert la ♀, arrive au contact de la moitié antérieure non encore débarrassée de son exuvie. Il est cependant facile de provoquer l'intromission en induisant un mouvement de fuite de la ♀. L'éloignement de la mue ne constitue pas un obstacle au déclenchement de l'appétance du ♂ : avec des ♂ particulièrement actifs j'ai observé la fécondation à tout moment de l'intermue.

Il est remarquable qu'une ♀ gravide, si elle peut parfois déclencher le comportement d'appétance du ♂, est rapidement abandonnée par ce dernier. Ce processus incline à penser que la reconnaissance antennaire est de nature gustative (sens chimique de contact).

(*) Séance du 19 mai 1958.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Existence d'une seule catégorie d'œufs chez* Chirocephalus stagnalis *Shaw* (*Crustacé Phyllopode*). Note (*) de

M. **Michel Nourisson**, présentée par M. Louis Fage.

Chez *Chirocephalus stagnalis* Shaw, il n'existerait qu'une seule catégorie d'œufs, immédiats ou durables selon les conditions du milieu.

Selon P. Mathias (1), chez tous les Phyllopodes il existe deux sortes d'œufs : des *œufs immédiats* responsables de la pullulation du Crustacé dans les mares, des *œufs de durée* ne se développant qu'au bout d'une

année, susceptibles de résister à une dessiccation prolongée, aux fortes variations de température et, par là, capables d'assurer la pérennité de l'espèce. Néanmoins, il est admis que la dessiccation n'est pas un facteur obligatoire, les œufs de durée pouvant se développer sans assèchement préalable. Pour P. Mathias et Mme M. Bouat ([2]), la dessiccation viendrait mettre un terme à la diapause que subissent normalement les œufs durables dans la nature.

Nous avons cherché à mettre en évidence des critères permettant de distinguer ces deux catégories d'œufs. Nos observations ont porté sur cinq femelles de *Chirocephalus stagnalis* Shaw nées au laboratoire et conservées vivantes pendant près de trois mois. Les femelles ont été élevées séparément et, la ponte étant provoquée par l'accouplement, mises en présence de mâles dès les premiers signes de maturité sexuelle ([3]). Chaque femelle a pondu au moins quatre fois.

Durée de stagnation des œufs dans le sac ovigère. — Peu après l'accouplement, les ovocytes, rassemblés dans les oviductes, passent dans l'utérus et sont fécondés. Au bout de 48 h environ, les œufs, qui se sont entourés d'une coque épaisse, sont rejetés à l'extérieur. Sur 26 pontes, dans des conditions d'élevage identiques, la durée du passage des œufs dans l'utérus s'est montrée rigoureusement constante.

Morphologie des œufs. — A l'examen, tous les œufs pondus se sont révélés semblables. Ce sont de petites sphères épineuses, d'un diamètre moyen de 250 μ, de couleur brune. Aucune différence morphologique importante qui aurait permis de les séparer en deux lots distincts n'a pu être décelée.

Développement des œufs. — Les pontes ont été divisées en plusieurs lots destinés à subir divers traitements. Un lot de chaque ponte est demeuré constamment immergé et a servi de témoin; les autres lots furent asséchés une ou plusieurs fois au cours du développement ou placés dans des eaux à différentes températures.

a. Dans une eau maintenue à une température de 17° C, les œufs non asséchés se développent rapidement et les premiers nauplii éclosent en moyenne après 13 ou 14 jours d'immersion. Ces résultats, en accord avec ceux de P. Mathias ([4]) et de R. E. Hall ([5]), sembleraient indiquer, si l'on s'en rapporte à P. Mathias ([1]), que nous avons été en présence d'œufs immédiats.

b. Des œufs asséchés, dès la ponte, à l'étuve à 25° C pendant au moins 8 jours sont remis dans une eau à 17° C. Ils se développent normalement et, comme précédemment, les premiers nauplii apparaissent après 13 ou 14 jours d'immersion. Ces œufs, qui ont résisté à une période de dessiccation prolongée, peuvent être considérés comme durables, ce qui conduirait à admettre l'existence, *dans une même ponte*, d'œufs de destinée diffé-

rente. Dès lors, la distinction faite entre œufs durables et œufs immédiats ne semble plus valable.

c. Des œufs asséchés 10 jours après la ponte pendant une période de 12 jours, replacés dans l'eau, poursuivent leur développement et, 3 jours après, donnent des nauplii. De même, des œufs ayant subi trois assèchements successifs de 4 jours éclosent 20 jours après avoir été immergés, la dernière période d'immersion étant de 6 jours. Ainsi, la dessiccation peut se produire à n'importe quel moment du développement sans risque de tuer l'embryon [Mathias (7)]; mais comme l'avaient supposé P. Mathias (1) et, plus récemment, Mlle J. Dutrieu (6) pour *Artemia salina*, elle peut suspendre momentanément l'embryogenèse.

d. Tandis qu'un lot témoin donne ses premiers nauplii après 14 jours d'immersion, des œufs de la même ponte, placés dans une eau maintenue à 25° C, ne se développent pas. Après 28 jours d'immersion, une partie de ces œufs est replacée dans les mêmes conditions que le lot témoin, c'est-à-dire dans une eau à 17° C; les œufs se développent normalement et éclosent. Enfin, au bout de 56 jours, les œufs restants ne s'étant toujours pas développés sont transportés dans une eau à 17° C; les premières éclosions se produisent après une quinzaine de jours d'immersion. D'autres œufs, immergés dans une eau à basse température, au voisinage de 4° C, ne se développent pas plus que précédemment. Mais, 56 jours après, remis dans une eau à 17° C, ils évoluent rapidement et éclosent après 14 jours d'immersion. Il est donc vraisemblable de penser que l'évolution des œufs ne se produit qu'entre des limites de températures bien déterminées et en dehors desquelles leur développement est temporairement inhibé.

En résumé, chez *Chirocephalus stagnalis* Shaw, il n'existerait pas d'œufs durables et d'œufs immédiats mais une seule catégorie d'œufs également aptes à durer. Leur possibilité de développement paraît liée à l'état physicochimique du milieu : les hautes (25° C) et basses (4° C) températures sont notamment capables d'inhiber momentanément le développement des œufs. D'autre part, les résultats de R. E. Hall (5) montrent que la concentration du milieu est à envisager; il semble que ce facteur intéresse plus spécialement le mécanisme de l'éclosion que le développement proprement dit. Enfin, il est confirmé que la dessiccation est susceptible de suspendre temporairement l'embryogenèse, mais elle n'intervient pas comme facteur obligatoire.

(*) Séance du 19 mai 1958.

(1) *Actualités scientifiques et industrielles*, Paris, 1937.

(2) *Comptes rendus*, 199, 1934, p. 320-322.

(3) M. Nourisson, *Actes de la Réserve de Camargue* (sous presse).

(4) *C. R. Soc. Biol.*, 94, 1926, p. 1193-1194.

(5) *Proc. Zool. Soc. London*, **123**, n° 1, 1953, p. 95-109.
(6) *Comptes rendus*, **243**, 1956, p. 98-100.
(7) *Bull. Soc. Zool. Fr.*, **54**, 1929, p. 342-344.

GÉNÉTIQUE BIOCHIMIQUE. — *Sur l'expression et le rôle des allèles « inductible » et « constitutif » dans la synthèse de la β-galactosidase chez des zygotes d'*Escherichia Coli. Note (*) de MM. **Arthur B. Pardee**, **François Jacob** et **Jacques Monod**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

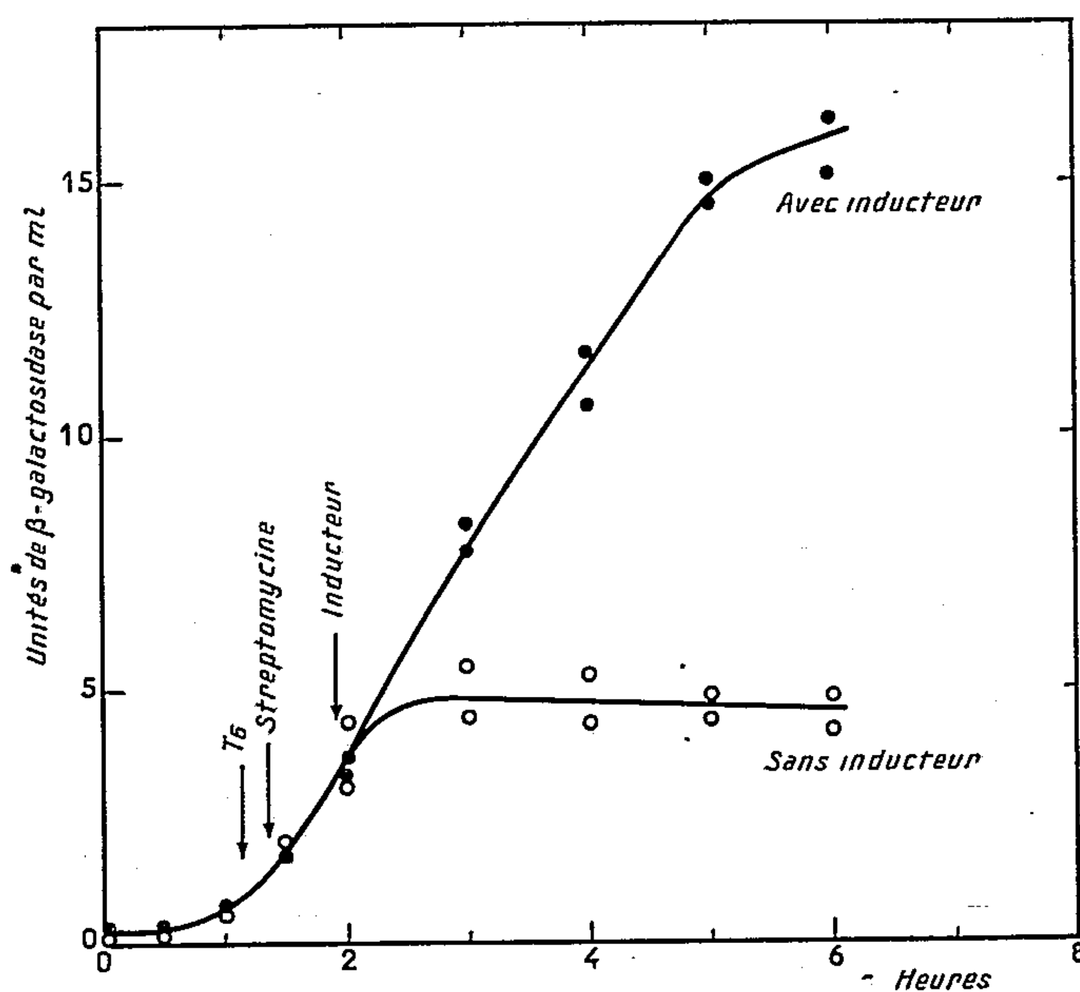
L'étude directe de la synthèse de β-galactosidase chez des hétérozygotes d'*E. Coli* permet de mettre en évidence la collaboration, au sein du cytoplasme, de gènes à fonctions biochimiques distinctes contrôlant la formation de cette enzyme. Les résultats suggèrent une interprétation nouvelle du mécanisme de l'induction enzymatique.

Toute hypothèse sur le mécanisme de l'induction des enzymes implique nécessairement une interprétation de la différence entre synthèse constitutive et synthèse inductible. On sait en effet qu'un même système peut présenter soit l'un soit l'autre caractère. Chez *E. Coli*, la synthèse de la galactosidase dépend en particulier d'un facteur génétique (i) connu sous deux formes alléliques dont l'une détermine l'état inductible (i^+, type sauvage), l'autre l'état constitutif (i^-, type mutant). Ce facteur est très étroitement lié (95 % de cotransduction) au locus qui détermine la capacité (z^+) ou l'incapacité (z^-) de synthétiser la galactosidase (1), (2). Pour étudier expérimentalement l'expression et l'interaction de ces facteurs dans le cytoplasme, nous avons mis au point une technique qui permet de suivre la synthèse de la galactosidase chez des zygotes formés par la conjugaison d'individus Hfr (♂) et F⁻(♀) (3) porteurs d'allèles opposés pour les facteurs i et z respectivement. On mettait en présence, dans un milieu synthétique dépourvu d'inducteur, des bactéries de sexes opposés et de type z^+i^+ et z^-i^- respectivement. Les parents ne pouvaient donc pas synthétiser d'enzyme, l'un (z^+i^+) faute d'inducteur, l'autre (z^-i^-) faute de l'allèle adéquat du facteur z. En outre les ♂ étaient sensibles à la streptomycine (Sm^S) et les ♀ résistantes (Sm^R), ce qui permettait de suivre la cinétique de la pénétration du facteur z en fonction du temps, par numération des recombinants z^+Sm^R.

Les résultats obtenus sont totalement différents suivant le sens du croisement. Avec le système ♂ $z^-i^- \times$ ♀ z^+i^+, on n'observe aucune synthèse d'enzyme, même après plusieurs heures. Au contraire, avec le système ♂ $z^+i^+ \times$ ♀ z^-i^-, l'enzyme commence d'être synthétisée immédiatement (à 3-4 mn près) après la pénétration du gène z^+ dans le cytoplasme. La vitesse moyenne de synthèse pendant l'heure qui suit est relativement considérable : elle correspond, dans certaines expériences, à près de 20 % de la capacité totale de la population z^+ employée, soit à une efficacité proche de 100 % puisque les bactéries sont en

moyenne trinucléées, mais que les ♂ ne livrent au zygote qu'un seul de leurs chromosomes.

La remarquable dissymétrie des résultats des deux croisements opposés prouve, indépendamment de toute interprétation, que la formation du zygote ne comporte pratiquement pas de transfert cytoplasmique. Ces zygotes conviennent donc à l'étude de l'expression d'un gène dans un cytoplasme formé auparavant en présence d'un de ses allèles. Comme la synthèse d'enzyme,



Formation de β-galactosidase chez des zygotes ♂ z^+i^+/♀ z^-i^-.

Les souches ♂ ($Sm^S T6^S$) et ♀ ($Sm^R T6^R$) sont cultivées sur milieu synthétique contenant du glycérol comme source de carbone. Au temps 0, les cultures sont mélangées (1♂ pour 5 ♀ ; environ 2.10^8 bactéries/ml) et agitées doucement à 37°C. L'expérience est faite en quadruple. Du phage T6(10^4/ml) et de la streptomycine (1 000 μg/ml) sont ajoutés aux temps indiqués pour arrêter la conjugaison et éliminer les ♂. A intervalles appropriés, des échantillons sont prélevés pour : 1° dénombrer les recombinants z^+Sm^R par étalement sur gélose lactose-streptomycine; 2° déterminer l'activité de la β-galactosidase. A 115 mn, on ajoute dans deux des suspensions du méthyl-β-D-thiogalactoside (10^{-3}M).

dans le croisement où elle se produit, est abondante et immédiate, et comme les facteurs z et i sont très étroitement liés, elle ne peut pas être attribuée aux recombinants z^+i^-, extrêmement rares. Elle ne peut être due qu'aux hétéromérozygotes ♂ z^+i^+/z^-i^- ♀. Ce résultat signifie que les facteurs z et i, malgré leur proximité, appartiennent à des unités fonctionnelles distinctes, capables de coopération à travers le cytoplasme, indépendamment de leur liaison physique (chromosomique), c'est-à-dire à des cistrons (gènes) différents.

Nous voyons que le gène z^+, introduit dans un cytoplasme z^-i^-, s'exprime immédiatement. Au contraire, l'allèle constitutif (i^-) du gène i ne s'exprime pas lorsqu'il est introduit dans un cytoplasme « inductible ». Ceci suggère

que, contrairement à toute attente, l'allèle dominant ne serait pas le constitutif, mais l'inductible. S'il en est ainsi, la dominance de l'allèle i^+ devrait se manifester au bout d'un certain temps dans les zygotes ♂z^+i^+/z^-i^-♀. L'expérience résumée par la figure ci-contre montre qu'il en est bien ainsi : on voit que la synthèse constitutive (en l'absence d'inducteur) débute dans ces zygotes vers la 30ᵉ minute (correspondant à la pénétration du facteur z^+) et se poursuit jusqu'à la 120ᵉ minute environ. La synthèse s'arrête alors, *parce que les zygotes sont devenus phénotypiquement inductibles* ainsi que le prouve l'effet d'un inducteur ajouté au moment opportun. La numération des recombinants montre qu'il ne peut s'agir d'une ségrégation de formes parentales, puisque les premiers ségrégants homozygotes n'apparaissent que 2 h plus tard.

Il avait paru raisonnable, jusqu'à présent, de supposer que les mutants constitutifs pour un système donné, synthétisent un inducteur endogène, absent chez les inductibles ([4]). Les résultats décrits ici suggèrent une hypothèse exactement opposée. Les faits sont expliqués si l'on suppose que le gène i détermine (par l'intermédiaire d'une enzyme) la synthèse, non d'un inducteur, mais d'un « répresseur » qui *bloque* la synthèse de la β-galactosidase, et que les inducteurs exogènes déplacent, restaurant la synthèse. L'allèle i^-, présent chez les constitutifs étant inactif, le répresseur n'est pas formé, la galactosidase est synthétisée, l'inducteur exogène est sans effet. Cette hypothèse, d'abord surprenante, est en harmonie avec beaucoup d'autres faits. On connaît depuis plusieurs années des cas d'inhibition spécifique de la synthèse constitutive des enzymes par des « répresseurs » exogènes ou endogènes ([5]), ([6]), ([7]), ([8]), ([9]). Le premier cas décrit a été, justement, celui de la β-galactosidase dont la synthèse constitutive est inhibée par le lactose ([5]). Il est vrai que d'autres interprétations, n'impliquant pas de répresseur, ne sont pas exclues par les présentes observations. Dans toutes les hypothèses cependant, une substance endogène, inducteur ou répresseur, doit être postulée. L'avenir dira si les systèmes inductibles sont ou non, en règle générale, des systèmes « réprimés » ([10]).

(*) Séance du 19 mai 1958.

(1) G. COHEN-BAZIRE et M. JOLIT, *Ann. Inst Pasteur*, 84, 1953, p. 937.
(2) H. V. RICKENBERG, G. N. COHEN, G. BUTTIN et J. MONOD, *Ann. Inst. Pasteur*, 91, 1956, p. 829.
(3) E. WOLLMAN et F. JACOB, *Ann. Inst. Pasteur*, 93, 1957, p. 323.
(4) M. COHN et J. MONOD, in *Adaptation in Microorganisms*, Cambridge University Press, 1953, p. 112.
(5) J. MONOD et G. COHEN-BAZIRE, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 417 et 530.
(6) M. COHN, C. N. COHEN et J. MONOD, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 746.
(7) H. J. VOGEL, in *The Chemical Basis of Heredity*, Johns Hopkins Press, Baltimore, 1957, p. 276.
(8) R. A. YATES et A. B. PARDEE, *J. Biol. Chem.*, 227, 1957, p. 677.

(9) L. Gorini et W. Maas, *Biochim. Biophys. Acta*, 25, 1957, p. 208.

(10) Ce travail a bénéficié du soutien du « Jane Coffin Childs Memorial Fund ».

(*Services de Biochimie cellulaire*
et de Physiologie microbienne de l'Institut Pasteur.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Les désoxyribonucléoprotéines du noyau cellulaire et le mécanisme de transformation de la nucléohistone en nucléoprotamine.* Note (*) de M. **Roger Vendrely**, Mlle **Alice Knobloch** et Mme **Colette Vendrely**, présentée par M. Robert Courrier.

L'étude « in situ » de la désoxyribonucléoprotéine des noyaux d'érythrocytes et des spermatozoïdes de divers poissons révèle que l'acide nucléique est pratiquement saturé par les trois acides aminés basiques : arginine, lysine, histidine, dont cependant les proportions relatives peuvent varier lorsque l'on passe des noyaux somatiques aux spermatozoïdes.

Cette Note a pour objet l'étude comparée de noyaux somatiques et spermatozoïdes entiers, d'une part (tableau I), de nucléohistones et nucléoprotamines isolées, d'autre part [*voir* Notes précédentes (1), (2), (3), (4) et tableau II], chez certains poissons, en vue d'obtenir des données précises sur la nature chimique du complexe désoxyribonucléoprotéique natif des noyaux somatiques et sur ses variations lors de la formation du sperme.

Résultats. — 1° Les nucléohistones somatiques des trois espèces de poissons, étudiées *in situ* dans le noyau, ont une composition globale en acides aminés basiques très comparable [*voir* aussi (3)]. Les rapports de chacun de ces acides aminés avec l'acide désoxyribonucléique (ADN) sont toujours sensiblement les mêmes.

2° Au cours de la formation du gamète mâle on peut observer, selon l'espèce étudiée, soit le *maintien intégral* de la composition de la nucléohistone somatique (carpe), soit une *simplification extrême* (truite), soit un *type intermédiaire* (brochet).

3° De l'étude sur noyaux entiers (tableau II) il ressort aussi que la saturation pratiquement complète des groupes phosphates de l'acide nucléique est assurée par les acides aminés basiques (arginine, lysine, histidine) de la fraction protéique liée à cet acide et ceci aussi bien dans le cas des noyaux somatiques à nucléohistones que dans le cas des spermes à nucléohistone (carpe), à nucléoprotamine simple (truite) ou plus compliquée (brochet), bien que les proportions respectives des trois acides aminés basiques puissent être modifiées lors de la formation du sperme.

4° *La simplification extrême de la nucléoprotéine* dans le sperme de truite, caractérisée par une disparition de la lysine et de l'histidine remplacées par de l'arginine *représenterait le processus de mise en repos total du gène*

TABLEAU I.

Composition chimique comparée du noyau somatique (érythrocyte) et du spermatozoïde chez trois espèces de poissons.

		Poids sec (10^{-9} mg).	ADN (10^{-9} mg).	Protéine liée à l'ADN (10^{-9} mg).	Résidu (10^{-9} mg).	Arginine totale (10^{-9} mg).	*Arginine nucléo-protéique* (10^{-9} mg).	Lysine totale (10^{-9} mg).	*Lysine nucléo-protéique* (10^{-9} mg).	Histidine totale (10^{-9} mg).	*Histidine nucléo-protéique* (10^{-9} mg).
Carpe	Érythrocyte (noyau)	9,00	3,20	3,40	2,40	0,670	0,550	1,030	0,910	0,06 à 0,09	0,07
	Spermatozoïde	4,00	1,60	1,60	0,80	0,309	0,269	0,470	0,430	0,05 à 0,08	0,03 à 0,04
Brochet	Érythrocyte (noyau)	5,10	1,70	1,80	1,60	0,360	0,280	0,590	0,510	0,03 à 0,05	0,03 à 0,04
	Spermatozoïde	2,10	0,85	0,57	0,68	0,347	0,313	0,127	0,093	0,02 à 0,03	0,01
Truite	Érythrocyte (noyau)	12,80	4,90	4,90	3,00	1,010	0,860	1,530	1,380	0,10 à 0,15	0,10
	Spermatozoïde	5,10	2,45	1,50	1,15	1,450	1,390	0,050	0,000	0,01 à 0,02	0,00

La teneur en acide désoxyribonucléique (ADN) par noyau est déterminée par dosage chimique après numération des noyaux ou spermatozoïdes. Elle est en accord avec nos résultats antérieurs (5).

La proportion par noyau de *protéine liée à l'ADN* sous forme de complexe nucléohistone ou nucléoprotamine est déduite des relations quantitatives entre ADN et histone ou ADN et protamine obtenues lors de l'étude de ces complexes tels qu'on les obtient par extraction saline.

Le résidu (fraction du noyau qui n'est pas nucléoprotéique) est déterminé par différence entre poids total du noyau et poids du complexe nucléohistone ou nucléoprotamine.

Les teneurs totales en arginine, lysine et histidine sont déterminées directement [arginine : méthode de Dumazert et Poggi (6); arginine et lysine : séparation chromatographique et réaction à la ninhydrine; histidine : adaptation de la méthode de Mac Pherson (7)]. De ces valeurs, il est légitime de retrancher la proportion d'arginine et de lysine contenue dans le résidu, en admettant que ce dernier a une concentration moyenne, en ces acides aminés, équivalente aux teneurs des matières protéiques les plus banales, à savoir : 5 % en arginine, 5 % en lysine. On obtient ainsi l'arginine, la lysine, l'histidine nucléoprotéiques.

TABLEAU II.

Molécules d'arginine, de lysine et d'histidine pour 100 *atomes de phosphore nucléique.*

		Dans la fraction désoxyribonucléoprotéique du noyau d'érythrocyte et du spermatozoïde, dosée *in situ*.					Dans la désoxyribonucléoprotéine (DNP) isolée correspondante.			
		Arg.	Lys.	Hist.	Total.		Arg.	Lys.	Hist.	Total.
Carpe	Érythrocyte (noyau)	31,0	61,0	5,0	**97,0**	DNP correspondante	26,4	33,5	5,0	**64,9**
	Spermatozoïde	34,8	57,6	5,0	**97,4**		26,0	34,9	5,0	**65,9**
Brochet	Érythrocyte (noyau)	29,6	64,3	5,0	**98,9**		24,4	34,3	5,0	**63,7**
	Spermatozoïde	66,3	23,5	2,5	**92,3**		48,7	14,4	2,5	**65,6**
Truite	Érythrocyte (noyau)	31,5	60,4	5,0	**96,9**		25,0	32,4	5,0	**62,4**
	Spermatozoïde	102,0	0,0	0,0	**102,0**		70,5	0,0	0,0	**70,5**

nucléoprotéique. La fraction protéique à lysine et histidine serait indispensable au gène en activité tel qu'il se trouve dans les cellules somatiques; cette fraction pourrait subsister totalement dans le sperme (cas de la carpe) ou être éliminé partiellement (sperme de brochet) ou totalement (sperme de truite).

L'existence dans le noyau somatique de deux fractions protéiques liées à l'ADN, l'une riche en arginine, l'autre riche en lysine, déjà suggérée par les travaux sur le fractionnement de l'histone (8), (9), se trouve objectivée par notre étude de biochimie comparée, puisque, en effet, au cours de la formation du gamète mâle chez certaines espèces, on observe un comportement opposé de ces deux fractions. En outre, la fraction à lysine des nucléohistones des noyaux somatiques et de certains spermes semble particulièrement labile; elle ne serait pas intégralement conservée lors de l'extraction de ces complexes nucléoprotéiques. En effet (tableau II), le degré de saturation de l'ADN calculé à partir des résultats d'analyse des nucléohistones isolées n'est pas complet et cela paraît dû surtout à une perte de la fraction riche en lysine (— 47 %). On ne saurait donc déduire de l'étude des seules nucléoprotéines isolées des données valables en ce qui concerne la composition exacte des noyaux cellulaires et du complexe nucléoprotéique qu'ils renferment.

(*) Séance du 19 mai 1958.

(1) C. Vendrely, A. Knobloch et R. Vendrely, *Biochim. and Biophys. Acta*, 19, 1956, p. 472-479.

(2) A. Knobloch, H. Matsudaira et R. Vendrely, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2980.

(3) R. Vendrely, A. Knobloch et H. Matsudaira, *Nature*, 181, 1958, p. 343.

(4) A. Knobloch, H. Matsudaira et R. Vendrely, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2679.

(5) R. Vendrely et C. Vendrely, *Nature*, 172, 1953, p. 30.

(6) C. Dumazert et R. Poggi, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 21, 1939, p. 1381.

(7) H. T. Mac Pherson, *Biochem. J.*, 40, 1946, p. 470.

(8) E. Stedmann et E. Stedmann, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 235, 1951, p. 565.

(9) P. F. Davison, D. W. F. James, K. V. Shooter et J. A. V. Butler, *Biochim. and Biophys. Acta*, 15, 1954, p. 415.

(Centre de Recherches sur les Macromolécules du C. N. R. S., Strasbourg.)

TOXICOLOGIE. — *Sur la dynamique du fer radioactif chez le Lapin après intoxication expérimentale par le benzène.* Note de MM. **René Truhaut** et **Claude Paoletti** (1), présentée par M. René Fabre.

La disparition de ^{59}Fe du plasma et son incorporation dans les érythrocytes traduisent, chez des lapins soumis à des intoxications aiguës ou chroniques par le benzène, soit une hyperplasie, soit, au contraire, une hypoplasie fonctionnelle des centres érythroformateurs. En outre, il semble se manifester parfois des perturbations qualitatives de l'érythropoïèse.

Malgré d'abondantes données bibliographiques basées essentiellement sur des observations histo-hématologiques ([2]), l'action du benzène sur la lignée rouge reste mal précisée. Cette Note a pour but d'en éclairer certaines modalités en étudiant comparativement la dynamique d'un précurseur radioactif de l'hémoglobine, ^{59}Fe, chez des lapins témoins et intoxiqués.

Le principe de la méthode consiste à injecter le traceur par voie intraveineuse et à suivre (*a*) l'allure à laquelle il disparaît du plasma pour passer en majeure partie dans les centres érythroformateurs (*b*), parallèlement, l'allure à laquelle il apparaît dans l'hémoglobine des globules rouges.

Les animaux sont intoxiqués soit de façon aiguë, par des injections répétées par voie sous-cutanée de 0,8 ml d'une solution à 80 % en volume de l'hydrocarbure aromatique dans l'huile d'olive neutralisée, soit de façon chronique, par inhalation prolongée, 8 h par jour et 6 jours par semaine, d'une atmosphère renfermant 6 mg du toxique par litre. Le tableau III indique la durée de l'intoxication pour chaque animal.

^{59}Fe, sous forme de Cl_3 Fe, est injecté par voie intraveineuse à la fin de l'intoxication après avoir été ajouté soit au plasma de l'animal en expérimentation (plasma autologue) soit au plasma d'un animal sain (plasma homologue). L'utilisation d'un plasma homologue évite l'interférence d'une modification éventuelle de la liaison du fer aux β-globulines sous l'influence de l'intoxication; une telle modification peut engendrer en effet une viciation du métabolisme du fer sans atteinte réelle des centres érythroformateurs ([3]).

La disparition du traceur du plasma s'effectue en fonction du temps, suivant la fonction : $p_t = m_0\, e^{-ut} + n_0\, e^{-vt}$.

TABLEAU I.

Lapin N°.	Animaux intoxiqués par voie sous-cutanée $u(\times 10^4)$.	$v(\times 10^4)$.	Lapin N°.	Animaux intoxiqués par voie respiratoire $u(\times 10^4)$.	$v(\times 10^4)$.
		1°. ^{59}Fe *dissous dans plasma autologue.*			
2	178	24	47	61	18
3	386	70	58 ([1])	65	15
4	92	19	58 ([2])	31	8
8	98	11	60	–	10
26	74	21	302 ([1])	149	25
128	45	15	304 ([1])	120	23
129	86	20	–	–	–
130	198	27	–	–	–
132	158	31	–	–	–
		2°. ^{59}Fe *dissous dans plasma homologue.*			
113	48	11	177	118	9
			302 ([2])	129	–
			304 ([2])	131	–
			351	103	219

Les coefficients u et v sont variables chez les animaux témoins suivant les valeurs de m_0 et n_0; chez des animaux intoxiqués (tableau I) ils permettent d'apprécier la vitesse à laquelle le fer quitte le plasma.

En ce qui concerne l'apparition du fer radioactif dans les globules rouges, le tableau II rend compte des variations du coefficient d'utilisation maxima du traceur.

TABLEAU II.

Lapin N°.	Animaux intoxiqués par voie sous-cutanée.	Lapin N°.	Animaux intoxiqués par voie respiratoire
1°. ^{59}Fe *dissous dans plasma autologue.*			
2	100	47	65
3	100	58 (1)	45
4	72	58 (2)	–
8	50	60	38
26	23	302 (1)	49
128	45	304 (1)	60
129	81	–	–
130	44	–	–
132	40	–	–
2°. ^{59}Fe *dissous dans plasma homologue.*			
113	4	117	92
		302 (2)	47
		304 (2)	60
		351 (2)	51

Les animaux témoins incorporent, pour la plupart, entre 46 et 90 % du fer radioactif injecté par voie intraveineuse.

L'ensemble de nos résultats est résumé dans le tableau 3.

TABLEAU III.

Lapin N°.	Durée de l'intoxication en jours.	Dynamique du fer plasmatique.	Dynamique du fer globulaire.
1° Animaux intoxiqués par voie sous-cutanée.			
1	5	+	+
3	16	+	+
4	15	N	N
8	9	—	N
26	5	—	—
113	5	—	—
128	4	—	—
129	9	N	N
130	19	—	—
132	7	+	N

2° Animaux intoxiqués par voie respiratoire.

47	90	—	N
58 (1)	40	—	—
58 (2)	55	—	
60	60	—	—
177	30	+	+
302 (1)	110	+	N
302 (2)	125	+	N
304 (1)	110	N	N
304 (2)	125	+	N
351	30	N	N

Le signe + indique soit une accélération du métabolisme du fer radioactif plasmatique, soit une augmentation du coefficient d'utilisation maxima du traceur par les érythrocytes; le signe — traduit les phénomènes inverses et la lettre N correspond à un métabolisme apparemment normal.

La réponse des centres érythroformateurs n'est pas forcément proportionnelle à la durée de l'intoxication. Quelquefois nulle (20 % des cas), elle peut se manifester soit par un hyperfonctionnement (35 % des cas), soit, au contraire, par un hypofonctionnement médullaire (45 % des cas), ces modifications s'extériorisant par une accélération ou un ralentissement de la dynamique du fer radioactif parallèlement à une augmentation ou à une diminution du coefficient d'utilisation maxima du traceur par les érythrocytes.

D'autre part, dans 20 % des cas, s'observe une discordance entre l'évolution du fer dans le plasma et dans les globules rouges qui pourrait traduire une défectuosité du tissu érythroformateur conduisant à la formation de globules rouges « non viables ». Un tel phénomène a déjà été décrit dans certaines hémopathies humaines sous le nom d'érythroblastolyse (4).

(1) Avec l'aide technique de M[lles] J. Schlumberger et R. Noguès.

(2) R. Fabre et R. Truhaut, *C. R. IIe Congrès Intern. de Méd. du Travail*, Naples, Sept. 1954, p. 137-216.

(3) C. Paoletti, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 377.

(4) Giblett et coll., *Blood*, II, 1956, p. 291.

(Institut Gustave Roussy, Laboratoire des Isotopes, Villejuif, Seine).
(Laboratoire de Toxicologie et d'Hygiène industrielle, Faculté de Pharmacie, Paris).

VIROLOGIE. — *Observation au microscope électronique du virus du* Molluscum contagiosum. Note (*) de MM. **Robert Dourmashkin** et **Bernard Duperrat**, présentée par M. Robert Courrier.

Le virus du *Molluscum contagiosum* suit un cycle évolutif dans le cytoplasme des cellules infectées très semblable à celui des autres membres du groupe pox. En outre, on observe des altérations intranucléaires qui n'ont jamais été signalées jusqu'ici.

L'étude au microscope électronique des lésions du *Molluscum contagiosum* n'a pas été effectuée jusqu'à présent avec les techniques les plus récentes. Les premières observations de coupes en effet utilisaient une technique ancienne (1), (3). Elles ont cependant montré que les corps d'inclusion Feulgen positif contenaient des corpuscules élémentaires correspondant à des particules-virus semblables à celles décrites pour les autres membres du groupe pox (2), (3).

Dans une Communication récente, nous avons annoncé qu'il était possible d'infecter des cellules en culture de la souche Hé La avec le virus du *Molluscum contagiosum* (4). Un élément de plus nous était ainsi donné pour analyser avec la méthode de coupes ultrafines l'évolution morphologique du virus du *Molluscum contagiosum* tel qu'il se présente dans les lésions cutanées chez l'Homme.

Méthode. — Quatorze lésions de *Molluscum contagiosum* ont été prélevées chez cinq malades, fixées dans de l'acide osmique tamponné à 2 % et incluses dans du méthacrylate de butyle. Les coupes ultrafines ont été faites avec un microtome Porter-Blum et examinées au microscope électronique RCA EMU 2 E.

Résultats. — Les volumineux corps d'inclusion répondant aux « corpuscules de moluscum » sont facilement reconnaissables dans les micrographies électroniques : ils sont formés de myriades de particules-virus arrondies et creuses, cernées d'une double membrane, et refoulant les autres constituants cellulaires (*fig.* 1).

En cherchant les divers stades évolutifs de ces virus, on s'aperçoit d'abord que la *couche basale* de la tumeur cutanée du *Molluscum contagiosum* ne présente pas d'autre altération qu'une dédifférenciation. Dans les couches immédiatement susjacentes par contre, se développe une masse cytoplasmique amorphe, sorte de matrice faite d'une substance finement grenue dans laquelle on reconnaît de nombreux granules ribonucléoprotéiniques (ARN) (*fig.* 2, 6). Il est possible que cet aspect corresponde à celui décrit par Rake et Blank (5) qui, avec le Vert de Méthyle Pyronine, ont observé au cours de la maturation des corps d'inclusion une première phase ARN positive, avant l'apparition du ADN. Dans cette matrice des granules très osmiophiles apparaissent qui ressemblent morphologiquement au nucléoïde des virus (*fig.* 3, 4, 6). Les nucléoïdes, formant le centre du virus complet, pourraient correspondre aux corps centraux digérables par la désoxyribonucléase et décrits par Peters et Stoeckenius (6).

Enfin, dans les couches moyennes, on voit se dessiner dans la matrice cytoplasmique et au sein d'un viroplasme dense, les premiers corpuscules-virus. Au début, ce sont les formes incomplètes qui sont les plus fréquentes; on aperçoit des ébauches de membranes qui ne délimitent qu'une portion de particule (*fig.* 3). Ensuite, celles-ci s'individualisent en particules cernées d'une simple membrane, de forme probablement sphérique, mesurant environ



Fig. 1.

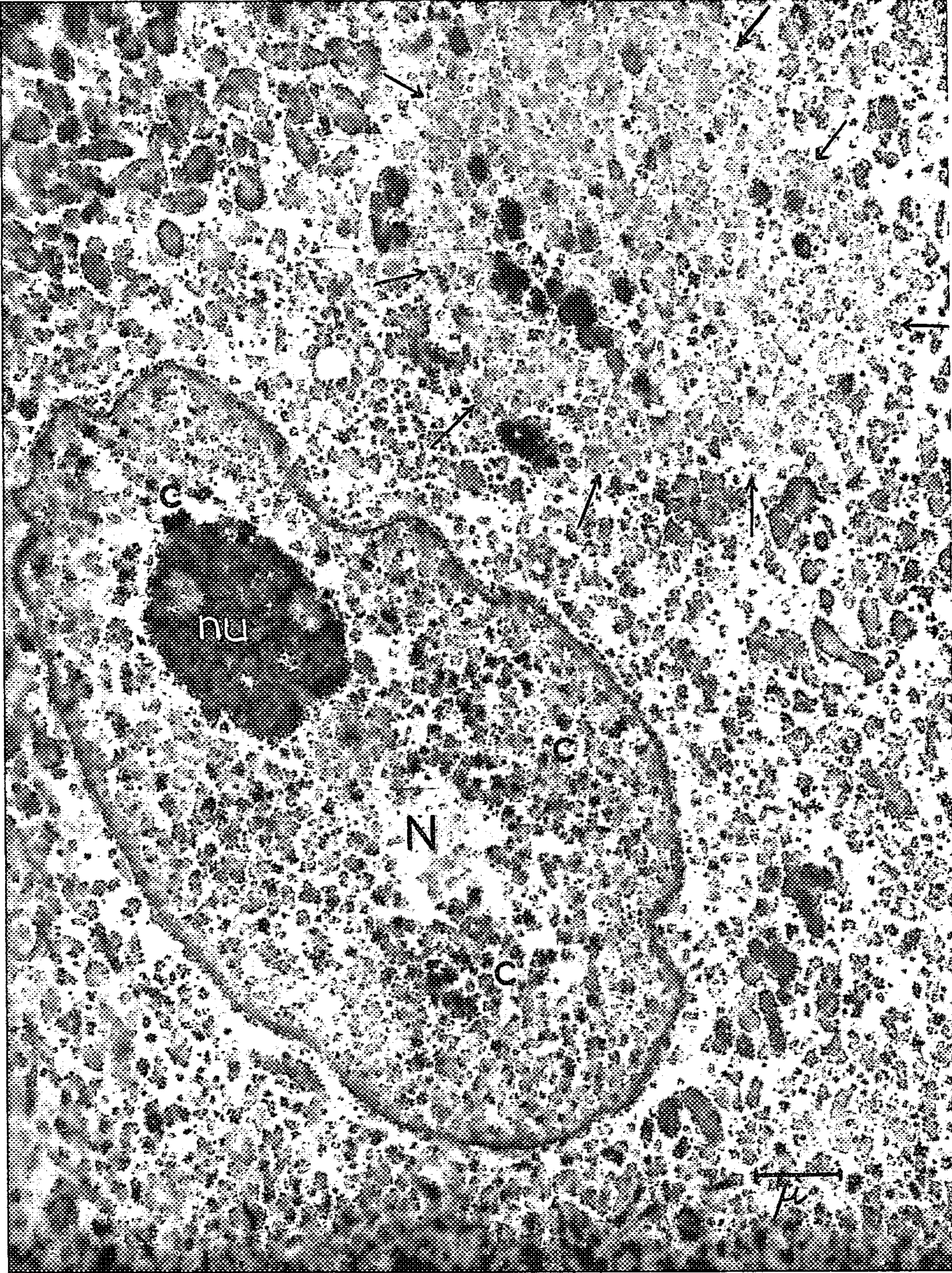


Fig. 2.

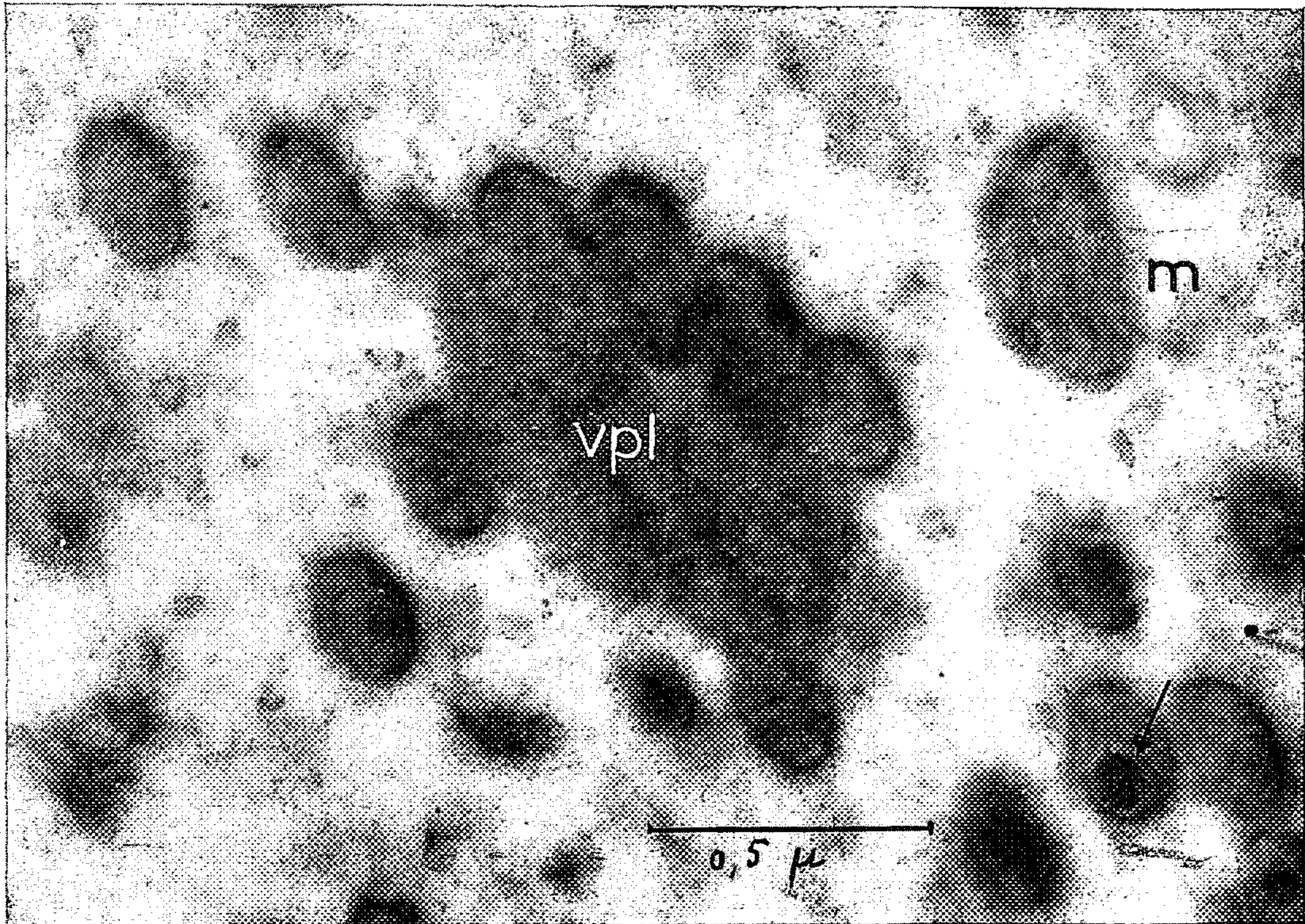


Fig. 3.

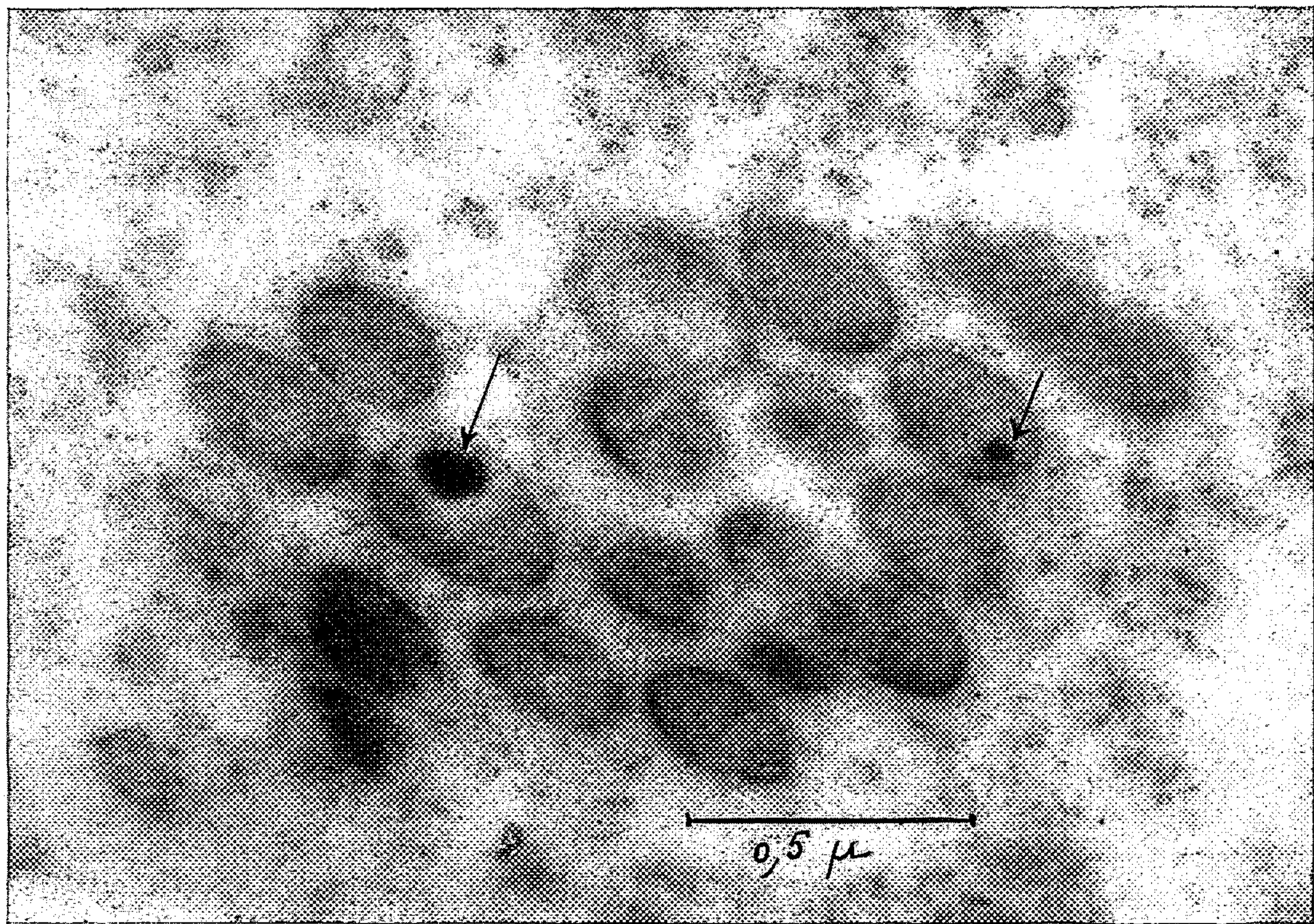


Fig. 4.

Fig. 5.

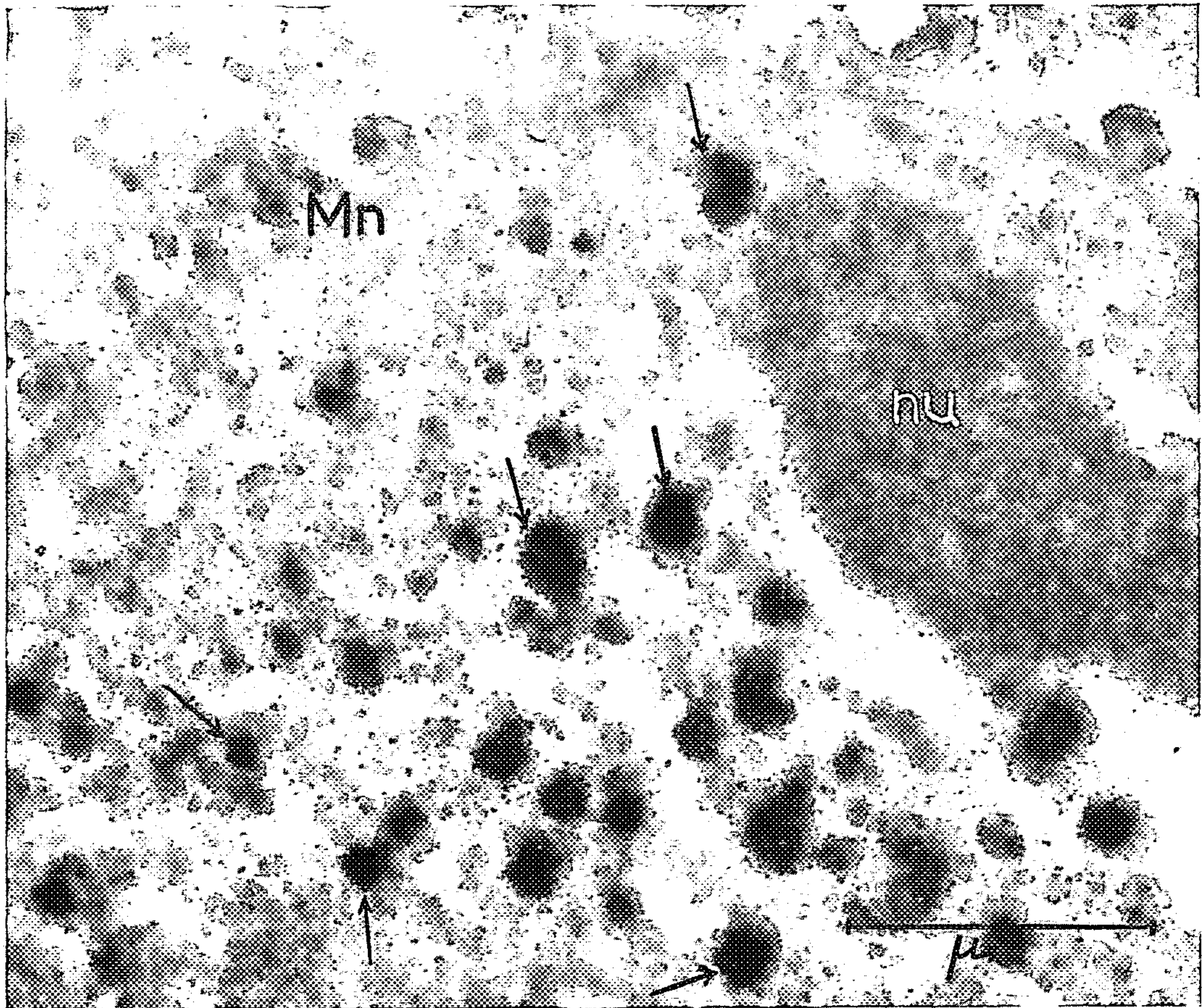
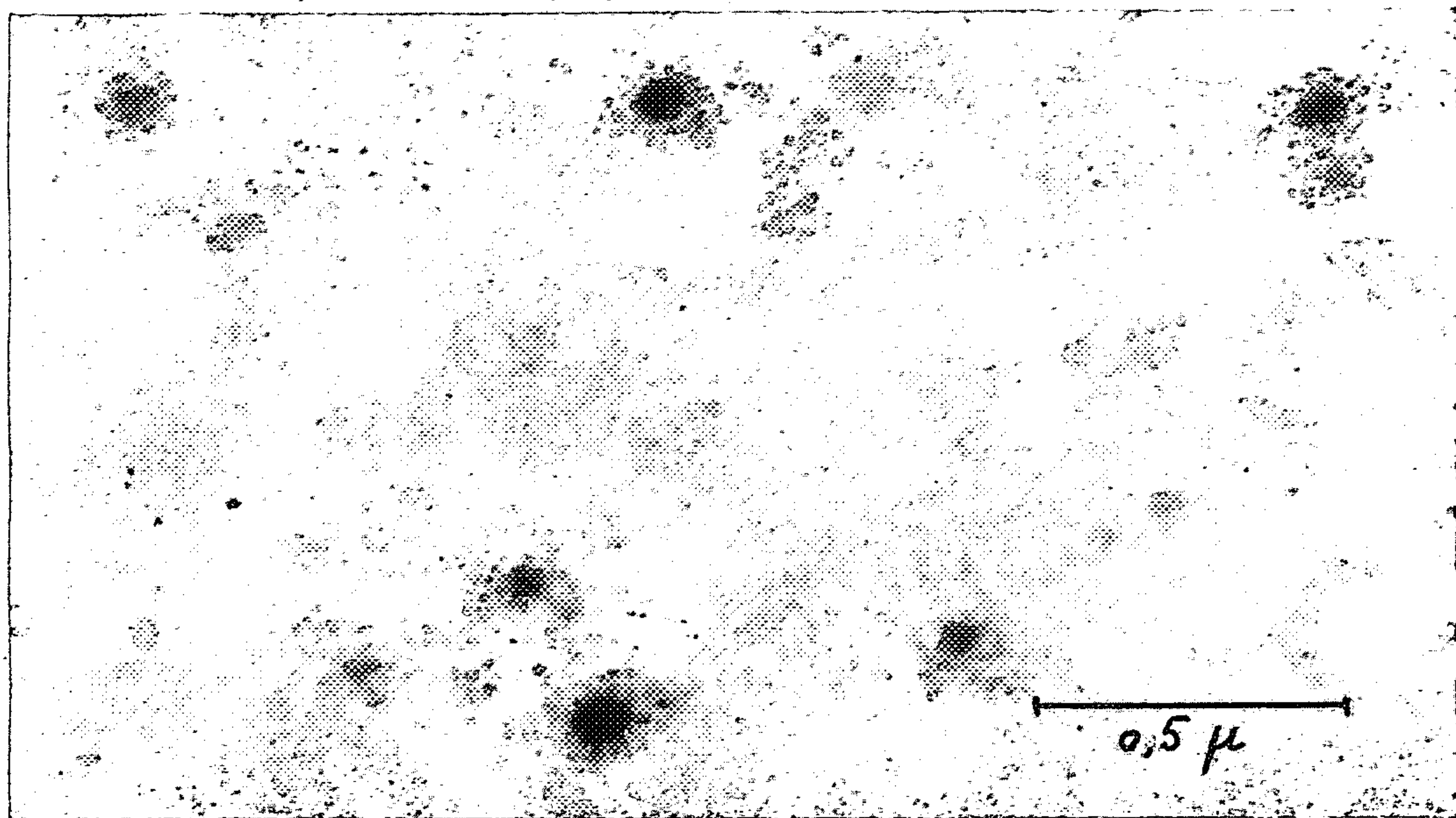


Fig. 6.



220 mμ de diamètre. Leur apparence ovalaire sur les préparations est due à un artéfact de compression (*fig.* 4). Enfin, dans les couches les plus superficielles, ce sont surtout des formes creuses à doubles membranes qui prédominent dans les corpuscules du molluscum.

Ces différents stades du virus peuvent donc être classés d'après l'ordre probable de leur apparition dans les différentes couches de cellules épidermiques de la manière suivante :

1° Viroplasme diffus, avec particules-virus incomplètes ne se détachant que partiellement d'une masse indistincte de laquelle elles vont se séparer par la suite (*fig.* 3).

2° Particules isolées limitées par une seule membrane cernant une substance dense d'aspect pommelé et possédant souvent un « nucléoïde » (*fig.* 4).

3° Particules gonflées, vidées de substance et formées uniquement de membranes doubles. Cette forme, la plus fréquente dans les corps d'inclusion volumineux, remplace progressivement la matrice cytoplasmique jusqu'à ce qu'il ne reste plus que quelques bandes de celle-ci (*fig.* 1).

Il faut insister sur le fait que de nombreuses petites mitochondries sont fréquemment présentes à côté des particules-virus et paraissent avoir des relations étroites avec celles-ci au cours du développement des corps d'inclusion.

En dehors des lésions cytoplasmiques, on peut observer des *altérations nucléaires* importantes sous forme de condensations très osmiophiles intéressant soit la région périnucléolaire seulement, soit tout le caryoplasme, pouvant entraîner la disparition partielle de la chromatine (*fig.* 5). Elles sont différentes des granules d'hétérochromatine du noyau de la cellule épidermique normale. Il y a par contre une similarité morphologique remarquable entre ces condensations intranucléaires de la tumeur cutanée et celles présentes dans les cellules HéLa infectées avec le virus du molluscum ([4]), fait qui semble prouver que ces formations sont liées d'une façon ou d'une autre à l'infection virusale.

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Corpuscules de molluscum typiques (CM), contenant de nombreuses particules-virus vides. En bordure, persistance d'une bande de la matrice cytoplasmique avec quelques virus pleins (→). (G × 5 225.)

Fig. 2. — Première phase de développement de corps d'inclusion cytoplasmique (→). Quelques particules-virus visibles dans des phases précoces de leur maturation. Le noyau montre déjà de denses condensations intranucléaires (*c*). (G × 12 000.)

Fig. 3. — Amas de viroplasme (*vpl*) diffus avec des particules-virus en voie de formation ; particules avec « nucléoïde » granuleux en bas à droite (→); mitochondrie (*m*). (G × 59 500.)

Fig. 4. — Particules-virus entièrement formées, cernées d'une membrane simple. Certains éléments présentent un « nucléoïde » (→). Particules ARN dans la matrice environnante. (G × 59 500.)

Fig. 5. — Noyau de cellule malpighienne. Condensations anormales denses (→) à l'intérieur du noyau. Mn, membrane nucléaire; nu, nucléole. (G × 36 000.)

Fig. 6. — Matrice diffuse d'un corps d'inclusion cytoplasmique avec particules osmiophiles semblables aux « nucléoïdes » du virus entourées de granules ARN. (G × 59 500.)

(*) Séance du 19 mai 1958.

(1) W. G. Banfield, H. Bunting, M. J. Strauss et J. L. Melnick, *Exp. Cell Res.*, 3, 1952, p. 373.

(2) C. Morgan, S. A. Ellison, H. M. Rose et D. H. Moore, *J. Exp. Med.*, 100, 1954, p. 301.

(3) W. H. Gaylord et J. L. Melnick, *J. Exp. Med.*, 98, n° 2, 1953, p. 157.

(4) R. Dourmashkin et H. L. Febvre, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2308.

(5) G. Rake et H. Blank, *J. Invest. Derm.*, 15, 1950, p. 81.

(6) D. Peters et W. Stoeckenius, *Z. f. Tropenmed. u. Parasit.*, 5, 1954, p. 329.

(*Institut de Recherches sur le Cancer, Villejuif.*)

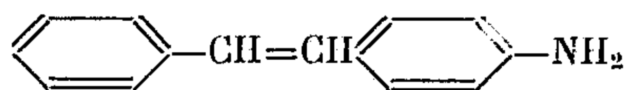
CANCÉROLOGIE. — *L'affinité de l'histamine pour les substances cancerigènes stilbéniques et pour le* 3.4-*benzophénanthrène observée* in vitro *et vérifiée* in vivo. Note de Mlle **Simone Hatem**, présentée par M. Christian Champy.

Dans une étude récente, nous avons établi que les substances cancérigènes polybenzéniques engageaient l'histamine dans un complexe lorsque les isomères non cancérigènes de ces substances ne donnaient la réaction qu'à l'état de traces (1).

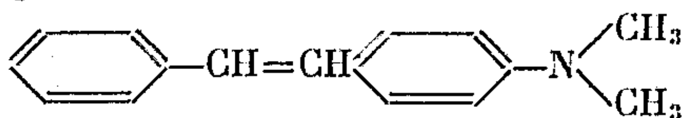
L'affinité de l'amine nerveuse pour les substances cancérigènes azoïques s'est ensuite vérifiée (2); il restait à étudier les carbures stilbéniques.

L'activité cancérigène de certains stilbènes a été établie par d'importants travaux (3). Les substances étaient administrées tant par injections sous-cutanées que par voie buccale sur des rats et sur des souris. Les cancers sont apparus *in situ* et répartis dans divers organes.

Le 4-aminostilbène



et le *p*-diméthylaminostylbène

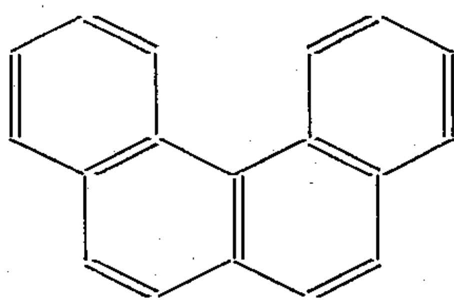


se sont révélés particulièrement actifs et, de plus, doués d'une aptitude spéciale à provoquer un trouble de la croissance (4) et (5). Il y aurait peut-être lieu de faire un rapprochement entre l'apparition de ce trouble et l'action générale des nerfs sur la croissance (6) et (7).

Nous avons étudié ces deux substances dans l'ultraviolet à 25°, comme précédemment. Nous avons observé leur spectre dans l'eau et dans des solutions aqueuses d'histamine, de concentration différente. Les produits très purs ont été préparés par le professeur E. D. Bergmann. A titre de vérification, les spectres des substances ont été pris en milieu alcoolique sur des appareils différents, et par le professeur Bergmann et par nous-même.

Dans l'eau, les substances observées sous une épaisseur de 4 cm apparaissent à l'état de traces faibles. Comparant leur spectre à celui obtenu dans l'éthanol, on note sur la bande la plus forte, seule décelable, un effet hypsochrome. Si l'on introduit l'histamine dans l'eau, une solubilisation franche de la substance se produit et l'observation peut se faire sous une épaisseur de 1/100 de millimètre. Toutes les bandes apparaissent alors. L'effet bathochrome est net. Le phénomène s'intensifie lorsque la concentration en histamine augmente.

Avant de conclure, il a paru intéressant d'examiner un corps cancérigène, d'un aspect très particulier; le 3.4 benzophénanthrène ([8]), ([9]), ([3]).



Décrivant sa molécule qui « dépourvue de région L mais dont la couche K n'est pas, en principe, assez réactive » ([10a]), A. et B. Pullmann classent le 3.4 benzophénanthrène parmi les quelques rares substances qui s'écartent de leur relation mathématique. Ce caractère exceptionnel trouve du reste une explication dans la structure spatiale de la molécule ([10a]).

Le 3.4 benzophénanthrène n'est pas excepté du choix de l'histamine. — Il donne lieu aux mêmes observations que les stilbènes.

Nous reproduisons les valeurs de Col I/I_0 pour une épaisseur ramenée à 1 cm :

I exprime l'intensité d'absorption de la substance dans l'eau ou dans l'histamine acqueuse; I_0 exprime l'intensité d'absorption de l'eau ou de l'histamine acqueuse.

4-aminostilbène.

λ (Å).	Dans H_2O.	λ.	Dans Hi 4 M.	λ.	Dans Hi initialement surfondue traces H_2O.
m 2550 à 2680...	$0,25.10^{-1}$	m 2610 à 2650...	$0,12.10^2$	m 2650 à 2700...	$0,08.10^3$
M 2950 à 3030...	$0,39.10^{-1}$	M 3280 à 3320...	$0,443.10^2$	M 3350 à 3400...	$0,317.10^3$

p-diméthylaminostilbène.

λ.	Dans H_2O.	λ.	Dans Hi 4 M.	λ.	Dans Hi initialement surfondue traces H_2O.
m 2640 à 2680...	$0,231.10^{-1}$	m 2750 ...	$0,157.10^2$	m 2800 ...	$0,16.10^3$
M 2930 à 3000...	$0,268.10^{-1}$	M 3200 à 3250...	$0,249.10^2$	M 3250 à 3300...	$0,29.10^3$

3.4-benzophénanthrène.

λ.	Dans H_2O.	λ.	Dans Hi 3,5 M.	λ.	Dans Hi 6 M.
M 2700 à 2720...	$0,95.10^{-1}$	M 2750 à 2760...	$0,148.10^2$	M 2760 ...	$0,3.10^2$
m 2760 ...	$0,93.10^{-1}$	m 2780 à 2790...	$0,145.10^2$	m 2800 ...	$0,278.10^2$
M 2800 à 2810...	$0,98.10^{-1}$	M 2840 ...	$0,196.10^2$	M 2850 ...	$0,468.10^2$

On vérifie que les courbes des trois substances conservent leur allure dans les solutions histaminiques, ce qui permet de retrouver l'hypothèse d'une fixation par molécule entière, hypothèse déjà formulée par F. Bergmann ([11]) et A. B. Pullmann ([10b]). Ces courbes paraîtront ultérieurement.

L'étude *in vitro* est complétée par un examen *in vivo*. Comme précédemment ([12]), nous avons découvert des sous-maxillaires de rats et saupoudré la face d'une glande avec le 4-aminostilbène et la face d'une autre glande avec le 3.4 benzophénanthrène. Nous avons laissé les substances agir pendant 48 h et l'animal, une fois tué, nous avons mis dans le réactif de l'histamine ([13]) les deux faces traitées ainsi qu'une face témoin. Nous avons relevé les observations suivantes :

1° La glande traitée par le 4-aminostilbène, substance très cancérigène, ne donne plus la réaction de l'histamine.

2° La glande traitée par le 3.4 benzophénanthrène, substance faiblement cancérigène, donne encore un peu la réaction de l'histamine mais la donne mal. Les nerfs altérés forment des boules et n'apparaissent que par fragments.

3° Les parties profondes de la glande et la face témoin donnent parfaitement la réaction de l'histamine; les nerfs apparaissent nettement colorés.

Il semble ici que la fixation de l'histamine par une substance cancérigène s'accuse avec l'activité de cette substance.

Ainsi, l'affinité de l'histamine se trouverait-elle vérifiée pour les trois types de substances organiques cancérigènes en dépit de différences structurales profondes et ceci même pour un corps qui s'écarte de la relation de Pullmann. Il reste à rechercher si l'azote pyridinique, qui semble responsable de la réaction des carbures polybenzéniques ([14]), se manifeste dans les autres cas.

En ce qui concerne l'intensité de la réaction *in vivo* et l'acuité du caractère cancérigène, il serait, certes, prématuré de conclure; cependant, ce parallélisme, ne fut-il observé qu'une fois encore, n'en est pas moins troublant.

(1) S. Hatem, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2113.
(2) S. Hatem, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1850.
(3) A. Haddow, G. A. R. Kon, *Brit. Med. Bull.*, 4, 1944, p. 314.
(4) A. Haddow, R. J. C. Harris, G. A. R. Kon, *Biochem. J.*, 39, *Proc. ii*, 1945.
(5) A. Haddow, *Brit. Med. Bull.*, 4, 1947, p. 331.
(6) P. Locatelli, *Archiv. Sc. Biol.*, 34, 1923.
(7) C. Champy et collab., *J. de Physiol.*, 41, 1949, p. 435-452.
(8) J. W. Cook et C. L. Hewett, *J. Chem. Soc.*, 1933, p. 398.
(9) L. F. Fieser, Univ. of Pensylvania Bicentennias Conférence Philadelphie, 1941.
(10) A. et B. Pullmann, *Cancérisation par les substances chimiques et structures moléculaires*, Masson et Cie, Paris 1955, *a*, p. 98 ; *b*, p. 288.
(11) F. Bergmann, *Canc. Research.*, 2, 1942, p. 660.
(12) C. Champy et S. Hatem, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 859.

([13]) S. Hatem, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 2354.
([14]) S. Hatem, *Comptes rendus*, **244**, 1957, p. 3191.

La séance est levée à 15 h 15 m.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances d'avril 1958.

(*Suite et fin.*)

The Ray Society. A bibliographical history, by Richard Curle. London, Printed for the Ray Society sold by Bernard Quaritch, Ltd, 1954; 1 vol. 22 cm.

British knapweeds. A study in synthetic taxonomy, by E. M. Marsden-Jones, W. B. Turrill. London, Printed for the Ray Society sold by Bernard Quaritch, 1954; 1 vol. 22,5 cm.

British water beetles, by Frank Balfour-Browne. Vol. III. London, Printed for the Ray Society sold by Bernard Quaritch, 1958; 1 vol. 22 cm.

Opere alese, de G. M. Murgoci. Bucuresti, Editura Academici republicii populare romîne, 1957; 1 vol. 24 cm.

Biblioteca medicalà. VII. *Morfopatologia tuberculozei* de Marius Nasta, Al. Eskenasy şi P. Nicolescu. Bucuresti, Editura Academici republicii populare romîne, 1957; 1 vol. 24,5 cm.

Académie des sciences de Bielorussie (Minsk). *Injenernofizitcheskii Journal*, n°s 1 et 2; 2 fasc. 26 cm (en langue russe).

Université de Paris. Les conférences du Palais de la Découverte. Série A, nº 235 : *La phonation chez l'Homme* (Résultats nouveaux et vues nouvelles), par Raoul Husson. Série D, nº 55; *La zoologie au Moyen-âge*, par Jean Théodoridès; nº 56 : *Les nombres figurés dans l'arithmétique pythagoricienne*, par Paul-Henri Michel. Paris, 1958; 3 fasc. 18 cm.

Extraits de la *Revue de cytologie et de Biologie végétales*. Tome XVII, fasc. I-II, 1956; *Contribution à l'étude de la reproduction chez le* Ginkgo biloba, par Michel Favre-Duchartre. Tome XVIII, fasc. IV, 1957 : *Contribution à l'étude de la reproduction chez* Cephalotaxus drupacea, par Michel Favre-Duchartre. 2 fasc. 25 cm. (présenté par M. Raoul Combes).

Bibliographia araneorum. *Analyse méthodique de toute la littérature aranéologique*

jusqu'en 1939, par PIERRE BONNET. Tome II, 4e partie, N-S. Toulouse, Les artisans de l'Imprimerie Douladoure, 1958; 1 vol. 25 cm (présenté par M. Maurice Caullery).

Nouveau traité de Chimie minérale, publié par PAUL PASCAL. Tome XII. *Vanadium, Niobium, Tantale, Protactinium*, par GEORGES BOUISSIÈRES, MARC FOËX, MOÏSE HAÏSSINSKY, ANDRÉ MORETTE, RAYMOND ROHMER. Tome XIX. *Ruthénium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platine*, par RAYMOND CHARONNAT, GEORGES CIEPKA, MARCEL DELÉPINE, CLÉMENT DUVAL, PIERRE POULENC. Paris, Masson, 1958; 2 vol. 26 cm.

Institut de France. Académie des sciences. *Notices et Discours*, tome III, 1949-1956. Paris, Gauthier-Villars, 1957; 1 vol. 28 cm.

Polska Akademia Nauk. Monografie matematyczne. Tom 34. *Cardinal and ordinal numbers*, par WACLAW SIERPINSKI. Warszawa, 1958; 1 vol. 21 cm.

Theoretical Physics. Thermodynamics, Electromagnetism, Waves and Particles, by F. WOODBRIDGE CONSTANT. Reading, Mass., Addison-Wesley Publishing Co, 1958; 1 vol. 23,5 cm.

Physikertagung München. Hauptvorträge der Jahrestagung 1956 *des verbandes deutscher Physikalischer Gesellschaften*, von H. AUER, E. BRÜCHE. Mosbach Baden, Physick Verlag, 1957; 1 vol. 23,5 cm.

Extraits du *Bulletin de la Société de pathologie exotique*, t. XV, 1922, n° 4: *Essai de détermination de la limite nord de la maladie du sommeil en Afrique équatoriale française*, par G. MURAZ. Tome XXI, 1928, nos 1 et 2: *Résumé de l'action en Afrique équatoriale française pendant huit ans* (1920-1927), *d'un Secteur de prophylaxie de la maladie du sommeil*, par G. MURAZ. Tome XXIII, 1930, n° 3 : *Réorganisation du service de la maladie du sommeil en Afrique équatoriale française*, par G. MURAZ. Tome XXIV, 1931, n° 7 : *Le traitement standard de la maladie du sommeil*, par G. MURAZ. Tome XXV, 1932, n° 1 : *Quelques derniers mots au sujet de la Cure standard de la maladie du sommeil*, par G. MURAZ. Tome XXV, 1932, n° 3 : *De divers types d'arséno-résistance dans les traitements actuels* (A. E. F.) *de la trypanosomiase humaine*, par G. MURAZ, Paris, Masson; 6 fasc. 24,5 cm.

Inbjudan till den offentliga hogtidlighet vid vilken professorn i neurologi Karl-Axel Ekbom installeras i sitt aïmbete, av. TORGNY T. SEGERSTEDT. *Universitetsstatuterna av år* 1956. *Jämte Sakregister*. Uppsala, Almqvist and Wiksells boktryckeri AB, 1958; 1 fasc. 23,5 cm.

Studies on serum B_{12} Assay with special reference to its Use in the diagnosis of vitamin B_{12} deficiency, by ANDREAS KILLANDER. Thèse. Reprinted from *Acta societatis medicorum upsaliensis*, vol. LXIII, nos 1-2, 1957; 1 fasc. 22,5 cm.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 2 JUIN 1958.

PRÉSIDENCE DE M. PAUL MONTEL.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL dépose sur le Bureau un Ouvrage édité à l'occasion du soixante-quinzième anniversaire de l'École Supérieure de Physique et Chimie industrielles : *Physique et Chimie,* qui contient notamment des articles de MM. **LOUIS DE BROGLIE** et **FRÉDÉRIC JOLIOT.**

LECTURES.

M. **ANDRÉ DANJON** est désigné pour faire une *Lecture* en la séance publique solennelle des cinq Académies, le vendredi 24 octobre 1958.

PLIS CACHETÉS.

A la demande des auteurs, le pli cacheté accepté en la séance du 14 janvier 1957 et enregistré sous le n° 13 634, est ouvert par M. le Président. Le document qui en est retiré sera soumis à l'examen de la Section de Physique.

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée du **VIe CONGRÈS INTERNATIONAL DES COMMUNICATIONS**, qui aura lieu à Gênes du 6 au 19 octobre 1958.

M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Acta Phytogeographica Suecica 40. *Dynamik och konstans i gotlands flora och vegetation,* par BENGT PETTERSSON (*Thèse,* Uppsala).

ARITHMÉTIQUE. — *Nombre de solutions de l'équation et de l'inéquation diophantiennes linéaires à trois inconnues* (1). Note (*) de M. **Eugène Ehrhart**, transmise par M. Arnaud Denjoy.

Soient a, b, c des entiers premiers entre eux et r le quotient de D par abc. On exprime le nombre n_D de solutions en entiers positifs de $aX + bY + cZ = D$ par n_r ou aussi par n_{abc-r}. Le nombre n'_D de solutions de $aX + bY + cZ < D$ est exprimé par n'_{abc} et n'_r. Pour l'équation on généralise à $D = K(a, b)(b, c)(c, a)$ (2).

Rappel. — *L'aire arithmétique* S d'une région d'un plan réticulaire d'un réseau spatial est sa mesure, quand on prend pour unité l'aire d'un parallélogramme de base du réseau formé par les points entiers de ce plan. Son *excès* est $i + (p/2) - S$, où i et p sont les nombres de ses points entiers intérieurs et périphériques. L'*excès d'un volume* V est de même $i + (p/2) - V$.

Théorème 1. — *Soient a, b, c des entiers premiers deux à deux et r le reste de la division de l'entier* D *par abc. Les deux triangles découpés par les plans de coordonnées dans les plans* $aX + bY + cZ = D$ *et* $aX + bY + cZ = r$ *ont mêmes excès* ($\Delta_D = \Delta_r$).

Le plan $aX + bY + cZ = D = qabc + r$ coupe les axes aux points $A[X = qbc + (r/a)]$, $B[Y = qca + (r/b)]$ et $C[z = qab + (r/c)]$. Le plan $X = qbc$ coupe AC et AB aux points $C'(z = r/c)$ et $B'(y = r/b)$.

1° *Deux des rapports r/a, r/b, r/c sont entiers.* — Soient r/b, r/c ces rapports. Le trapèze BCC′B′ étant entier, son excès $\Delta_T = 1$. L'excès du triangle AB′C′ est Δ_r. D'après le lemme de la Note XIV :

$$\Delta_D = \Delta_r + \Delta_T - \frac{2}{2} = \Delta_r.$$

2° *Un seul des rapports est entier.* — Soit r/c ce rapport. La parallèle à AB par C′ coupe BC en $M(0, qca, r/c)$. L'excès Δ_t du triangle entier CC′M est 1. Soit Δ_p l'excès du parallélogramme B′BMC′. $\Delta_D = \Delta_r + \Delta_p + \Delta_t - (3/2)$. Il faut donc montrer que $\Delta_p = 1/2$.

Les i points entiers intérieurs au parallélogramme se trouvent sur des parallèles de cotes entières n, projetées sur XOY suivant des droites réticulaires $aX + bY = qabc + K$. Comme $n = (r/c) - (K/c)$, il est entier si K est multiple de c. Le nombre de ces parallèles est donc égal à celui des multiples de c inférieurs à r, soit $(r/c) - 1$. De ces parallèles, limitées par B′C′ et BM, β ont des points entiers aux extrémités et α pas. $\alpha + \beta = (r/c) - 1$. Comme $(a, b) = 1$, $i = \alpha qc + \beta(qc - 1)$. Le nombre de points entiers périphériques du parallélogramme et son aire arithmétique sont $p = 2\beta + cq + 1 + cq$ et $S = (r/b)\,qbc\,(1/c) = qr$, de sorte que $\Delta_p = i + (p/2) - S = 1/2$.

3° *Aucun des rapports n'est entier.* — Les points entiers du plan ABC y forment un réseau (R) et se trouvent sur des parallèles de cotes entières n, projetées sur XOY suivant des droites réticulaires $aX + bY = r + k$. Comme $n = qab - (k/c)$, il est entier si k est un multiple Kc de c. Les projections sur XOY des points entiers de (R) forment un réseau (R′), dont les points entiers se trouvent sur des droites (d) $aX + bY = r + Kc$. Les excès Δ_D, Δ_r dans (R) des triangles ABC et AB′C′ sont respectivement égaux aux excès dans (R′) de leurs projections ABO et AB′A′. Le vecteur qui joint deux points entiers consécutifs sur une droite (d) a pour composantes scalaires b, $-a$. Les vecteurs $\overrightarrow{OA'}$ et $\overrightarrow{BB'}$ de composantes $b.qc$, o et $b.qc$, $-a.qc$ sont donc équipollents à des vecteurs entiers de (R′). Soient O_1 et B_1 les points entiers de (R′) les plus rapprochés de O et de B sur les prolongements de OB. Les points A'_1, B'_1 définis par $\overrightarrow{O_1A'_1} = \overrightarrow{OA'}$ et $\overrightarrow{B_1B'_1} = \overrightarrow{BB'}$ sont entiers dans (R′). Soient Δ_T, Δ_t et Δ_p, $\Delta_{p'}$ les excès dans (R′) des trapèzes $O_1B_1B'_1A'_1$, OBB′A′ et des parallélogrammes $O_1OA'A'_1$, $BB_1B'_1B'$. $\Delta_T = 1$, car le premier trapèze est entier dans (R′). $\Delta_p = \Delta_{p'} = 1/2$ (même raisonnement que pour le parallélogramme B′BMC′ dans 2°). De $\Delta_T = \Delta_t + \Delta_p + \Delta_{p'}$ il résulte donc $\Delta_t = 0$ et, comme $\Delta_D = \Delta_t + \Delta_k$, $\Delta_D = \Delta_r$.

Théorème 2. — *Soient a, b, c des entiers premiers deux à deux et r un entier inférieur à abc. Les deux triangles découpés par les plans de coordonnées dans les plans $aX + bY + cZ = r$ et $aX + bY + cZ = abc - r$ ont même excès ($\Delta_{abc-r} = \Delta_r$).*

Figure et raisonnement analogues aux précédents : le premier plan (P) coupe les axes en A, B, C. Le plan $X = bc$ coupe les prolongements de AC, AB en C′, B′. On projette sur XOY la figure et le réseau portés par (P).

Théorème 3. — *$\Delta_D = \Delta_r = \Delta_{abc-r}$ est encore valable si a, b, c sont premiers dans leur ensemble et que r est divisible par $(a, b)(b, c)(c, a)$* ([3]).

Raisonnement analogue.

Théorème 4. — *Soient a, b, c des entiers premiers deux à deux et q, r le quotient et le reste de la division de l'entier D par abc. Les nombres n_D et n_r de solutions en entiers positifs des équations $aX + bY + cZ = D$ et $aX + bY + cZ = r$ sont liés par*

(1) $$n_D = n_r + \frac{q}{2}(D + r - a - b - c);$$

en particulier si, sans être nul, $r \leqq a + b + c$,

(2) $$n_D = \frac{q}{2}(D + r - a - b - c);$$

si $r = 0$,

(3) $$n_D = 1 + \frac{q}{2}(D - a - b - c).$$

(1) se déduit facilement du théorème 1. (2) en résulte par $n_r = 0$. Si $r = 0$, le triangle ABC est entier, donc $\Delta_D = 1$, d'où (3).

THÉORÈME 5. — *Si a, b, c sont premiers dans leur ensemble et que* D *est divisible par $(a, b)(b, c)(c, a)$ les formules* (1), (2), (3) *restent valables si on y remplace la parenthèse par*

$$D + r - a(b, c) - b(c, a) - c(a, b).$$

Démonstration analogue.

THÉORÈME 6. — *Si $(b, c) = (a, c) = 1$ et $(a, b) = 2$ et que* D *est impair,*

$$n_D = n_r + \frac{q}{2}(D + r - a - b) \quad (4)$$ [4].

Déduit de $\Delta_D = \Delta_r$, qui est encore valable dans ce cas (ainsi que $\Delta_{abc-r} = \Delta r$).

THÉORÈME 7. — *Soient a, b, c des entiers premiers deux à deux et q, r le quotient et le reste de la division de l'entier* D *par abc. Les nombres n_D, n_{qabc}, n_{abc}, n_r de solutions en entiers positifs de inéquations $aX + bY + cZ < K$ pour $K = D$, $qabc$, abc et r sont liés par*

$$n_D = n_{qabc} + n_r + 1 + \frac{qr}{2}(D - a - b - c - 1), \quad (5)$$

$$n_D = qn_{abc} + n_r + q\left[\frac{q^2 - 1}{6}a^2b^2c^2 - \frac{q - 1}{4}abc(a + b + c + 1) + \frac{r}{2}(D - a - b - c - 1) + 1\right] \quad (6)$$ [5];

ces formules s'appliquent encore si un indice est nul en y remplaçant n_0 par (— 1).

n_k est le nombre de points entiers intérieurs au tétraèdre T_K formé par les plans de coordonnées et le plan $aX + bY + cZ = K$. On obtient n_D en ajoutant à n_{qabc} le nombre i de points entiers intérieurs aux triangles découpés par les plans de coordonnées dans les plans

$$aX + bY + cZ = qabc + n \qquad (n = 0, 1, 2, \ldots, r - 1).$$

(1) fournit i, d'où (5).

Or si $q \neq 0$ les excès Δ', Δ des tétraèdres entiers T_{qabc}, T_{abc} sont liés par $\Delta' = q\Delta$ (Note XI). On peut ainsi exprimer n_{qabc} par n_{abc}, d'où (6).

(*) Séance du 28 mai 1958.

(1) Dans une prochaine publication nous donnerons n_D sans aucune restriction sur les entiers a, b, c et le nombre D.

(2) Suite de la Note XVII, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2987. Nous nous référerons aussi aux Notes XI et XIV, 244, 1957, p. 157 et 246, 1958, p. 1147.

(3) Que a, b, c soient premiers dans leur ensemble n'est pas restrictif (Note XVII, notations).

(4) De combien de manières peut-on payer une somme S en pièces de 20, 10 et 5 francs,

chaque espèce devant figurer au moins une fois? Cette simple question conduit à employer trois de nos formules différentes pour $S = 95$, 100 et 80 (Réponses : $n = 16$, 16 et 9).

(5) Remarquons que la fonction $n_D = f(D)$ est du troisième degré pour $r = \text{Cte}$ [on remplace q par $(D - r)/abc$], et que pour $q = \text{Cte}$ elle est une fonction du second degré modifiée par le terme périodique n_r (on remplace r par $D - qabc$).

TOPOLOGIE. — *Sur le système de Postnikov d'un fibré principal.*
Note de M. **Weishu Shih**, présentée par M. Jean Leray.

On se propose de déterminer la décomposition de Postnikov d'un fibré, connaissant les décompositions de Postnikov de la base et de la fibre (1).

1. Etant donné une application simpliciale f d'un ensemble simplicial X dans un ensemble simplicial Y, on se propose d'étudier la décomposition de Postnikov de $[Y, X]^f$ (4). Comme le type d'homotopie de $[Y, X]^f$ ne dépend que du type d'homotopie de f, on peut supposer que f est minimal, c'est-à-dire que $f(X)$ est contenu dans un sous-ensemble simplicial minimal de Y; en effet, le composé ρf de f par une déformation ρ qui rétracte Y sur un sous-ensemble minimal est minimal.

Définissons pour chaque entier $m > 0$ une relation d'équivalence dans X notée $\widetilde{\langle m \rangle}$ comme suit :

$$a,\ b \in X,\quad a \widetilde{\langle m \rangle} b \text{ si et seulement si } a_{\widetilde{(m)}}\, b \text{ et } f(a)_{\widetilde{(m+1)}}\, f(b),$$

où $\widetilde{(m)}$ désigne la $m^{\text{ième}}$ relation du système de Postnikov définie par Moore (3). Il est évident que $\widetilde{\langle m \rangle}$ est compatible avec les opérateurs faces et dégénérescences de X; donc soit $X^{\langle m \rangle} = X/\widetilde{\langle m \rangle}$ l'ensemble simplicial obtenu par passage au quotient.

Lemme 1. — *Si* X *est un ensemble simplicial de Kan, alors la projection canonique* $X \to X^{\langle m \rangle}$ *est une fibration de Kan; en particulier* $X^{\langle m \rangle}$ *est de Kan.*

Remarquons que, étant donnés trois ensembles simpliciaux de Kan A, B, C, une application f de A sur B, une fibration g de Kan de A sur C, et une application h de B dans C telle que $h.f = g$, alors h est aussi une fibration de Kan. Ceci entraîne que les projections canoniques $X^{\langle m \rangle} \to X^{\langle m-1 \rangle}$, $X^{(m+1)} \to X^{\langle m \rangle}$ et $X^{\langle m \rangle} \to X^{(m)}$ sont des fibrations de Kan.

Lemme 2. — *La fibre du fibré* $X^{\langle m \rangle} \to X^{(m)}$ *est de type* $K(\pi, m+1)$, *où* π *est l'image de* $\pi_{m+1}(X)$ *par l'homomorphisme* $\pi_{m+1}(X) \to \pi_{m+1}(Y)$ *induit par* f. *Si* $\xi \in H^{m+2}(X^{(m)}, \pi_{m+1}(X))$ *est le* $(m+1)^{\text{ième}}$ *invariant de Postnikov de* X, *alors la classe fondamentale de ce fibré est l'image de* ξ *par l'homomorphisme canonique* $H^{m+2}(X^{(m)}, \pi_{m+1}(X)) \to H^{m+2}(X^{(m)}, \pi)$ *induit par l'homomorphisme* $\pi_{m+1}(X) \to \pi$.

L'application f induit une application canonique $X^{\langle m \rangle} \to Y^{(m+1)}$ notée

encore f pour simplifier; on peut donc définir [4] l'ensemble simplicial $[Y^{(m+1)}, X^{\langle m\rangle}]^f$ qui va jouer le rôle du $m^{\text{ième}}$ système de Postnikov de $[Y, X]^f$. En effet, les projections canoniques $\rho^{\langle m\rangle} : X \to X^{\langle m\rangle}$ et $\rho^{(m+1)} : Y \to Y^{(m+1)}$ induisent l'application

$$(\rho^{(m+1)}, \rho^{\langle m\rangle}) : \quad [Y, X]^f \to [Y^{(m+1)}, X^{\langle m\rangle}]^f.$$

Or la projection $[Y, X]^f \to ([Y, X]^f)^{(m)}$ est compatible avec la relation d'équivalence dans $[Y, X^f]$ associée à l'application $(\rho^{(m+1)}, \rho^{\langle m\rangle})$; on obtient donc par passage au quotient une application canonique

$$\varphi_m : \quad [Y^{(m+1)}, X^{\langle m\rangle}]^f \to ([Y, X]^f)^{(m)}.$$

On montre que φ_m est un équivalence d'homotopie, et même un isomorphisme si Y est minimal; on a donc

THÉORÈME 1. — *La décomposition de Postnikov de* $[Y, X]^f$ *est donnée par la suite des fibrations*

$$[Y, X]^f \to \ldots \to [Y^{(m+2)}, X^{\langle m+1\rangle}]^f \to [Y^{(m+1)}, X^{\langle m\rangle}]^f \to [Y^{(m)}, X^{\langle m-1\rangle}]^f \to \ldots.$$

2. *Application à la décomposition de Postnikov d'un fibré principal.* — On sait déjà [2] que les fibrés principaux, ou produits tordus, de groupe structural G et de base B sont en correspondance biunivoque avec les applications simpliciales de B dans $\overline{W}(G)$ [2], de plus $W(G)$ s'identifie à l'espace des chemins de $\overline{W}(G)$. On pourra donc appliquer les considérations du paragraphe 1, en remplaçant X et Y par B et $\overline{W}(G)$ respectivement, lorsqu'on aura démontré le

LEMME 3. — *Le classifiant* $\overline{W}(G)$ *d'un groupe simplicial* G *est un ensemble simplicial de Kan. Plus généralement si* ψ *est un homomorphisme d'un groupe simplicial* G *sur un groupe simplicial* Q, *alors l'application induite* $\overline{\psi} : \overline{W}(G) \to \overline{W}(Q)$ *est une fibration de Kan.*

De plus, on a un isomorphisme canonique de $\overline{W}(G^{(m+1)})$ sur $\overline{W}(G^{(m)})$ obtenu par passage au quotient à partir de l'application canonique $\overline{W}(G) \to \overline{W}(G^{(m)})$. Soit donc f une application simpliciale de B dans $\overline{W}(G)$ et E_f le fibré principal induit par f de $W(G)$. D'après le théorème 1, le $m^{\text{ième}}$ système de Postnikov $E_f^{(m)}$ de E_f est homotopiquement équivalent à

$$[\overline{W}(G)^{(m+1)}, B^{\langle m\rangle}]^f \approx [\overline{W}(G^{(m)}) B^{\langle m\rangle}]^f;$$

on a donc

THÉORÈME 2. — *Le* $m^{\text{ième}}$ *système de Postnikov d'un fibré principal de base* B, *de groupe structural* G, *est un fibré principal dont le groupe structural est le* $m^{\text{ième}}$ *système de Postnikov de* G, *et dont la base est elle-même fibrée sur le* $m^{\text{ième}}$ *système de Postnikov de* B, *la fibre étant de type* $K(\pi, m+1)$, *où* π *est l'image de* $\pi_{m+1}(B)$ *dans* $\pi_m(G)$.

Remarque. — On peut généraliser immédiatement ces résultats au cas d'un

fibré associé à un espace fibré principal E_f, en posant la définition suivante : soit G un groupe opérant à droite dans un ensemble simplicial F par la loi d'opération $\theta : F \times G \to F$; alors les n-simplexes de l'espace fibré de fibre F associé à E_f sont les couples formés d'un n-simplexe de F et d'un n-simplexe de B. La structure simpliciale étant définie par $\partial_i = (\partial_i, \partial_i)$, $i \neq 0$ $S_j = (S_j, S_j)$ pour tout j et $\partial_0(y, x) = (\theta(\partial_0 y, \tau(x)), \partial_0 x)$, où τ est la fonction tordante définissant E_f.

(1) L'auteur a profité de conversations avec M. A. Haefliger.

(2) H. CARTAN, *Séminaire*, 1956-1957, exp. 4.

(3) J. C. MOORE, *Algebric Homotopy Theory*, p. 21, Princeton, 1956, *et Séminaire H. Cartan*, 1954-1955, exp. 19.

(4) WEISHU SHIH, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2833.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la décomposition spectrale en opérateurs propres des opérateurs formellement symétriques*. Note (*) de M. **CIPRIAN FOIAŞ**, présentée par M. Jean Leray.

On donne une décomposition spectrale des opérateurs continus d'un espace nucléaire, symétriques par rapport à une forme hermitienne continue, en opérateurs propres, définis et continus sur cet espace, à valeurs dans son dual. Comme application on donne la décomposition en noyaux propres de tout opérateur différentiel en n variables, formellement symétrique.

1. Le problème de la décomposition spectrale des opérateurs est assez récent. Ainsi, dans la théorie des opérateurs aux dérivées partielles (1) on donne la décomposition spectrale des opérateurs autoadjoints d'un certain type, en « distributions » propres. Le cas abstrait, d'après notre connaissance, a été traité pour la première fois par Gelfand et Kostutchenko, mais la décomposition qu'ils ont obtenue, n'est en aucun sens unique (2). La décomposition que nous allons donner est en un certain sens uniquement déterminée par tout prolongement maximal symétrique de l'opérateur et d'autre part les opérateurs propres qui lui correspondent sont hermitiens dans un sens très naturel [*voir* (3)], en étroite liaison avec les décompositions spectrales de la mécanique quantique.

2. Soit $\mathcal{E}$ un espace nucléaire (3), $\mathcal{E}^*$ l'espace vectoriel des formes linéaires conjuguées $(\langle x^*, \lambda x \rangle = \bar{\lambda} \langle x^*, x \rangle)$ sur $\mathcal{E}$, muni de la topologie de la convergence uniforme sur les ensembles bornés de $\mathcal{E}$, et soit $(x \mid y)$ *une forme hermitienne sur* $\mathcal{E}$, *telle que* $\|x\| = \sqrt{(x \mid x)}$ *est une norme continue sur* $\mathcal{E}$. Soit $\mathcal{H}$ l'espace hilbertien obtenu de $\mathcal{E}$, par complétion par rapport à la norme $\|x\|$.

Alors $\mathcal{E} \subset \mathcal{H} \subset \mathcal{E}^*$, les inclusions étant continues, $\mathcal{E}$ étant dense dans $\mathcal{E}^*$. Soit A *un opérateur continu de* $\mathcal{E}$ *dans* $\mathcal{E}$, *symétrique par rapport à* $(x \mid y)$, c'est-à-dire $(Ax \mid y) = (x \mid Ay)$. Alors l'adjoint A^* de A, qui est un opérateur continu de

$\mathcal{E}^\star$ dans $\mathcal{E}^\star$ est le prolongement de A, par continuité de $\mathcal{E}$ sur tout $\mathcal{E}^\star$. Il est naturel de l'identifier justement avec A.

Soit $\|x\|_1 \geqq \|x\|$ la semi-norme (en fait, la norme) de la famille filtrante des semi-normes définissant la topologie de $\mathcal{E}$, telle que le plongement de $\mathcal{E}_1$ dans $\mathcal{H}$, où $\mathcal{E}_1$ est le complété de $\mathcal{E}$ par la norme $\|x\|_1$, soit une transformation nucléaire. Cela étant, on peut énoncer le

THÉORÈME 1. — *A tout prolongement maximal symétrique* $\hat{A}$ *dans* $\mathcal{H}$ *de* A, *il correspond une mesure positive bornée* $\sigma(\lambda)$ *définie sur* $(-\infty, +\infty)$ *et déterminée à une équivalence près, et des opérateurs* χ_λ *définis presque partout par rapport à* σ, *continus de* $\mathcal{E}_1$, *à valeurs dans* $\mathcal{E}_2^\star$, *tels que :*
(1) $\langle \chi_\lambda x, y\rangle$ *est* σ*-intégrable quels que soient* $x, y \in \mathcal{E}_1$, *et la mesure* $\langle \chi_\lambda x, y\rangle d\sigma(\lambda)$ *est uniquement définie;*
(2) *Pour tout* $x, y \in \mathcal{E}_1$ *on a*

$$(x|y) = \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \chi_\lambda x, y\rangle \, d\sigma(\lambda)$$

et

(3) $$\langle \overline{\chi_\lambda x, y}\rangle = \langle \chi_\lambda y, x\rangle, \qquad \langle \chi_\lambda x, x\rangle \geqq 0$$

Pour tout $x, y \in \mathcal{E}$,

(4) $$(\mathrm{A}x|y) = \int_{-\infty}^{+\infty} \lambda \langle \chi_\lambda x, y\rangle \, d\sigma(\lambda)$$

et

(5) $$\mathrm{A}\chi_\lambda = \chi_\lambda \mathrm{A} = \lambda \chi_\lambda,$$

où dans le premier membre A *doit être considéré opérateur de* $\mathcal{E}^\star$, *tandis que dans la deuxième comme opérateur de* $\mathcal{E}$, χ_λ *étant considérés cette fois opérateurs de* $\mathcal{E}$ *à valeurs dans* $\mathcal{E}^\star$, (il en résulte qu'ils sont aussi continus de $\mathcal{E}$ à $\mathcal{E}^\star$).

Soit B un autre opérateur symétrique tel que $(\mathrm{B}x|x) \geqq r(x|x)$ pour tout $x \in \mathcal{E}$, où $r > 0$. Alors on a le

THÉORÈME 2. — *Il existe une mesure positive bornée* $\sigma(\lambda)$ *définie sur* $(-\infty, +\infty)$, *et des opérateurs* χ_λ *continus de* $\mathcal{E}$ *à* $\mathcal{E}^\star$, *définis presque partout par rapport à* σ, *tels que* $\langle \chi_\lambda, x, y\rangle$ *est* σ*-intégrable pour tout* $x, y \in \mathcal{E}$ *et*

(6) $$(x|y) = \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \chi_\lambda x, x\rangle \, d\sigma(x) \qquad x, y \in \mathcal{E},$$

(7) $$\mathrm{A}\chi_\lambda = \lambda \mathrm{B}\chi_\lambda,$$

où A *et* B *sont considérés dans* $\mathcal{E}^\star$.

Ce théorème correspond au cas traité par Browder [*voir* (1)] quand $\zeta(x) \geqq r > 0$.

3. Soit D un opérateur différentiel à coefficients indéfiniment différentiables défini dans R^n. Alors si D est formellement symétrique par rapport à

$\int x(s)\overline{y(s)}\,ds$, où $s=(s_1, \ldots, s_n)\in R^n$, en prenant comme espace $\mathcal{E}$ l'espace $\mathcal{D}$ de Schwartz, on a le

THÉORÈME 3. — *A tout prolongement maximal symétrique* $\hat{D}$ *dans* $L^2(R^n)$ *de* D, *correspondent une mesure positive déterminée à une équivalence près et des « noyaux »* (4) $\hat{\chi}_{\lambda, s\times t}$ *définis presque partout par rapport à* σ, *tels que*

$$x(s)=\int_{-\infty}^{+\infty}\langle\hat{\chi}_{\lambda,s\times t},\, x(t)\rangle\, d\sigma(\lambda), \qquad x\in\mathcal{D}, \tag{8}$$

$$\overline{\hat{\chi}}_{\lambda, s\times t}=\hat{\chi}_{\lambda, t\times s}, \tag{9}$$

$$D_s\hat{\chi}_{\lambda, s\times t}=D_t\hat{\chi}_{\lambda, s\times t}=\lambda\hat{\chi}_{\lambda, s\times t}, \tag{10}$$

où en (8), *dans le premier membre,* $x(s)\in\mathcal{D}'$.

Cette décomposition contient toute autre décomposition d'un opérateur différentiel formellement symétrique, mais il est évident qu'en particularisant l'opérateur (par exemple en le prenant elliptique, etc.) on obtient des précisions sur la nature des « noyaux » $\hat{\chi}_{\lambda, s\times t}$.

(*) Séance du 12 mai 1958.

(1) Par exemple, les travaux de L. GARDING, *C. R. XIIe Congrès des Math. scandinaves*, Lund, 1933, p. 44-55 ou de F. E. BROWDER, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.*, 1954, p. 454-459 et 1956, p. 769-772.

(2) I. M. GELFAND et A. G. KOSTUTCHENKO, *Doklady Acad. Nauk. S. S. S. R.*, 103, 1955, n° 3, *voir* aussi I. M. GELFAND et G. E. SILOV, *J. Math. pures et appl.*, 35, 1956, p. 384-414.

(3) En ce qui concerne les espaces vectoriels nucléaires, *voir* GROTHENDIECK, *Mem. Amer. Math. Soc.*, 16, 1955, ch. II, § 2.

(4) En ce qui concerne les « noyaux », *voir* L. SCHWARTZ, *Proc. Intern. Congress Math.* 1, 1950, p. 220-230.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Mesure des constantes élastiques de la périclase jusqu'à* 1 200° C. Note (*) de Mlle **CHRISTIANE SUSSE**, présentée par M. Pierre Chevenard.

Nous avons utilisé dans ces mesures une méthode de résonance décrite en détail dans une publication précédente (1).

Les échantillons de périclase qui se présentent sous la forme d'éprouvettes cylindriques ont été taillés à partir de gros blocs de magnésie électrofondue fournis par la Compagnie Norton. La densité mesurée avec précision sur plusieurs éprouvettes est $\rho=3{,}5765\pm 0{,}0005$.

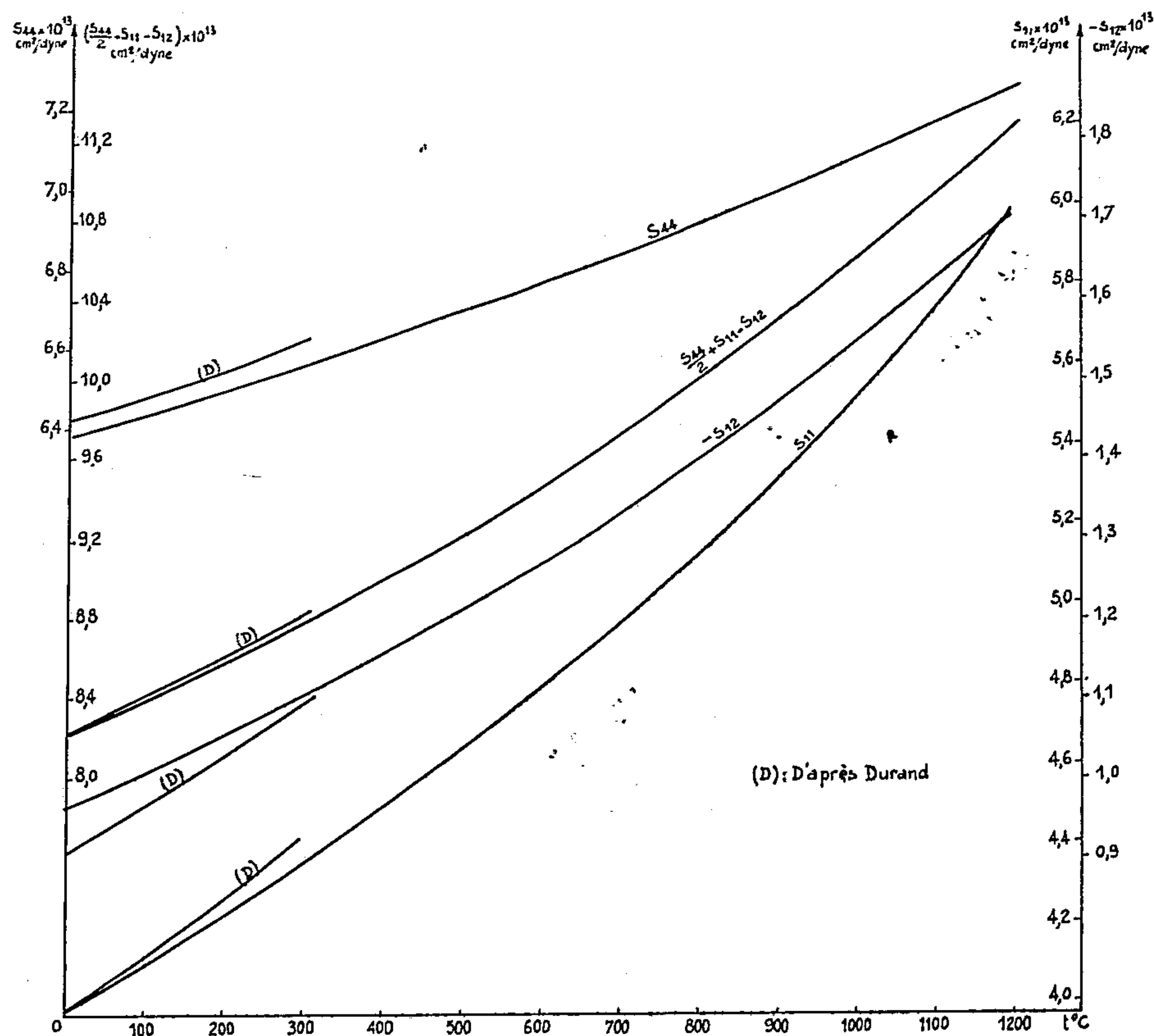
Le tableau I donne les caractéristiques géométriques et cristallographiques des éprouvettes ainsi que le mode de vibration excité dans chacune, le module élastique correspondant et sa valeur à 20° C.

Dans le cas de vibrations de torsion ces modules sont reliés chacun à la

fréquence de résonance correspondante f par la relation

$$T = \frac{h^2}{4f^2 l^2 \rho}, \tag{1}$$

ρ, densité de l'éprouvette;
l, longueur;
h, rang de l'harmonique.



Pour l'éprouvette n° 5 la correction d'inertie latérale de Rayleigh fournit une approximation suffisante. On a

$$s_{11} = \frac{h^2}{4l^2 f^2 \rho \left(1 + \dfrac{h^2 \pi^2 \sigma^2 r^2}{4l^2}\right)^2}, \tag{2}$$

où r est le rayon de l'éprouvette et σ le coefficient de Poisson c'est-à-dire ici $\sigma = s_{12}/s_{11}$,

Les éprouvettes n°s 3 et 4 ont donné pour $T = (s_{44}/2) + s_{11} - s_{12}$ des résultats concordants. En effet les écarts ($1,5.10^{-3}$ à 20° et 10^{-4} à 1200°C) sont à l'intérieur des marges d'erreurs.

Par contre les éprouvettes n[os] 1 et 2 ont donné pour s_{44} des valeurs distantes de 6.10^{-3} de façon systématique de 20 à 1200°C.

Plusieurs essais ont montré qu'il ne s'agissait pas d'une mauvaise fixation des fils transmetteurs de vibration et nous pensons que la valeur trop forte du module s_{44} de l'éprouvette n° 2 est plutôt due à un défaut de ce cristal. En effet une mesure de s_{44} à 20°C avec l'éprouvette n° 5 a donné un résultat qui concorde avec le n° 1 compte tenu des marges d'erreurs.

TABLEAU I.

N°	Orientation de l'axe du cylindre.	Diamètre approximatif (mm).	Longueur approximative (mm).	Mode de vibration.	Module élastique (T).	$T_{(20°)}.10^{13}$ (cm²/dyne).
1.......	100	10	50	Torsion	s_{44}	6,388
2.......	100	10	40	»	s_{44}	6,427
3.......	110	10	40	»	$\frac{s_{44}}{2}+s_{11}-s_{12}$	8,167
4.......	110	10	40	»	$\frac{s_{44}}{2}+s_{11}-s_{12}$	8,179
5.......	100	5	50	Compression	s_{11}	3,999

TABLEAU II.

Les s_{ij} sont exprimés en centimètres carrés par dyne.

					Résultats de Durand.			
t (°C).	$s_{11}.10^{13}$.	$s_{44}.10^{13}$.	$-s_{12}.10^{13}$.	$\left(\frac{s_{44}}{2}+s_{11}-s_{12}\right).10^{13}$.	$s_{11}.10^{13}$.	$s_{44}.10^{13}$.	$-s_{12}.10^{13}$	$\left(\frac{s_{44}}{2}+s_{11}-s_{12}\right).10^{13}$.
20.....	3,999	6,388	0,974	8,167	4,019	6,458	0,933	8,176
100.....	4,095	6,434	1,007	8,319	4,116	6,503	0,973	8,334
200.....	4,223	6,497	1,051	8,522	4,250	6,566	1,030	8,562
300.....	4,358	6,560	1,099	8,737	4,402	6,633	1,092	8,810
400.....	4,502	6,629	1,149	8,964	–	–	–	–
500.....	4,652	6,698	1,206	9,207	–	–	–	–
600.....	4,809	6,770	1,263	9,458	–	–	–	–
700.....	4,976	6,847	1,320	9,719	–	–	–	–
800.....	5,153	6,922	1,392	10,01	–	–	–	–
900.....	5,339	7,001	1,467	10,31	–	–	–	–
1000.....	5,537	7,082	1,539	10,62	–	–	–	–
1100.....	5,747	7,168	1,617	10,95	–	–	–	–
1200.....	5,967	7,261	1,702	11,30	–	–	–	–

Nous avons donc utilisé pour nos calculs les résultats de l'éprouvette n° 1. Dans le calcul des modules élastiques nous avons fait la correction rendant compte de la dilatation thermique des éprouvettes en utilisant les valeurs données par Durand (²) pour le coefficient de dilatation thermique de 20 à

1000°C. Nous avons extrapolé ses valeurs jusqu'à 1200°C. La précision sur s_{11} et s_{44} est de $1,2.10^{-3}$ et sur s_{12} de 2.10^{-2}. Les valeurs adiabatiques des constantes élastiques sont données dans le tableau II et représentées graphiquement sur la figure 1 ainsi que les résultats de Durand ([3]) dans le domaine commun de température. La précision de nos mesures de température est de ± 1°C à 1200°C.

Nous avons représenté aussi les résultats concernant le module élastique $[(s_{44}/2)+s_{11}-s_{12}]$ car il est intéressant de voir que pour celui-ci l'accord entre les valeurs de Durand et les nôtres à 20°C est très bon alors que pour s_{11} il y a un écart de 5.10^{-3} et pour s_{44} un écart de 11.10^{-3}. Les pentes des courbes s_{ij} en fonction de la température sont voisines excepté pour s_{12} qui est connu avec une précision moins bonne.

Si l'on se rappelle que l'une de nos éprouvettes, le n° 2 nous a donné une valeur de s_{44} intermédiaire entre celle du n° 1 et celle de Durand, on peut supposer que les écarts ne proviennent pas des méthodes utilisées mais plutôt des échantillons eux-mêmes.

(*) Séance du 19 mai 1958.

([1]) C. Susse, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 910.

([2]) M. Durand, *Physics*, 7, 1936, p. 297.

([3]) M. Durand, *Phys. Rev.*, 50, 1936, p. 449.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur la dynamique des écoulements fluides à deux phases.* Note (*) de MM. **Peter Grassmann** et **Lionel H. Lemaire**, transmise par M. Henri Villat.

Cette Note fait suite à une Note antérieure au sujet de la dynamique des bulles gazeuses dans un liquide; on indique une méthode de représentation graphique suggérée par une analogie avec un procédé de Chimie physique.

La dynamique des écoulements fluides à deux phases n'ayant été jusqu'à présent accessible à aucune théorie générale, il semble indiqué de chercher à établir dans divers cas particuliers des relations entre des coefficients sans dimension et de tenter ensuite de rapprocher les résultats obtenus. C'est ainsi que, lorsque trois ou quatre types de forces semblent exercer une influence nettement prédominante, on peut généraliser une analogie existant avec la méthode de représentation des concentrations usuelle en Chimie physique.

Le champ d'influence de trois types de forces (ou d'énergies) peut en effet être représenté par un triangle équilatéral, dont chacun des trois sommets symbolise une des forces. Chaque côté indique alors la variation d'un coefficient sans dimension, défini comme quotient des deux forces correspondant

aux sommets qui le limitent. A l'intérieur d'un tel triangle le lieu géométrique des différentes valeurs de l'un quelconque de ces coefficients sans dimension est un faisceau de droites issues du sommet opposé. Par exemple si les trois forces considérées sont une force d'inertie F_i, une force de viscosité F_v et une force de tension superficielle F_t, le côté F_iF_v représente la variation du nombre de Reynolds, tandis que le long de toute droite joignant un point de ce côté au sommet F_t le nombre de Reynolds reste constant (*fig.* 1).

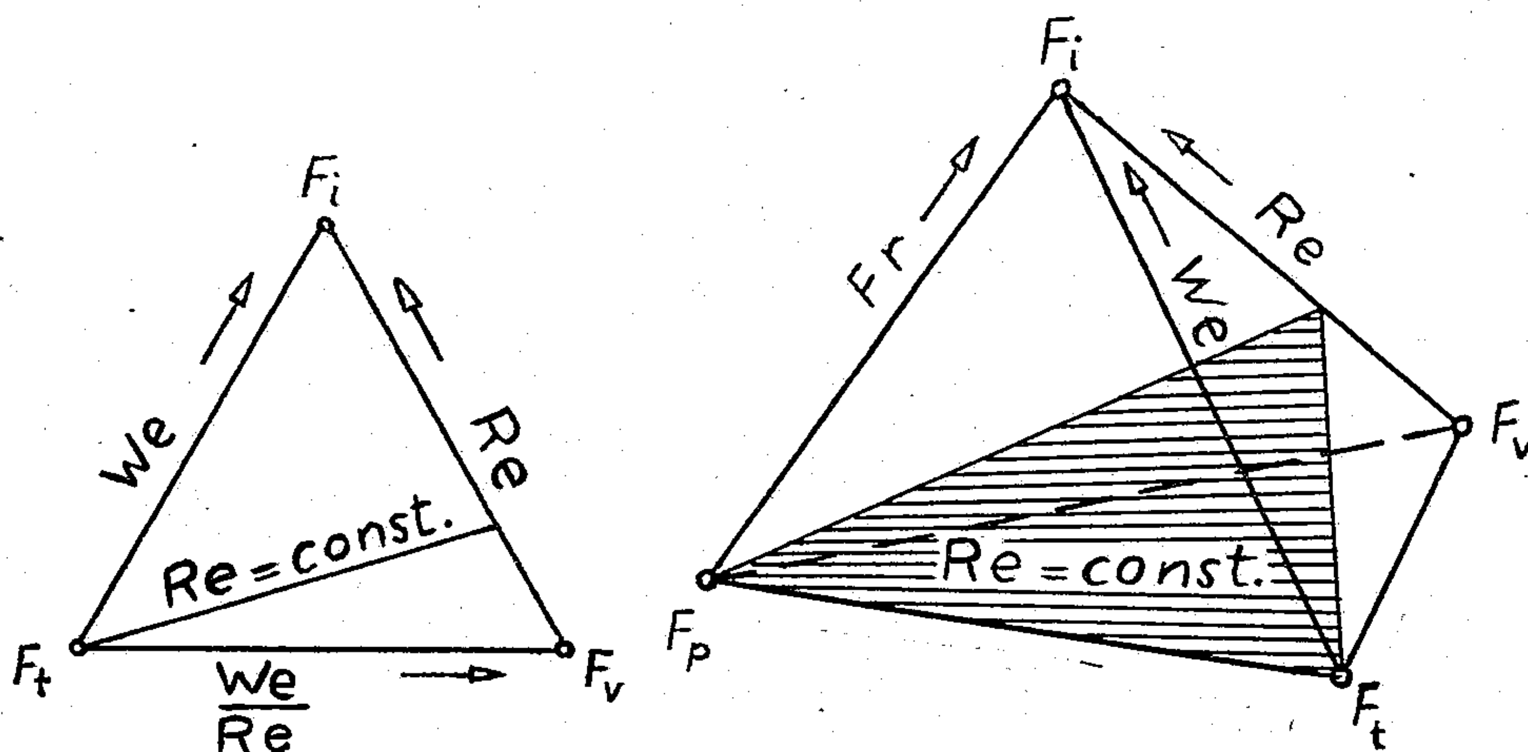


Fig. 1.

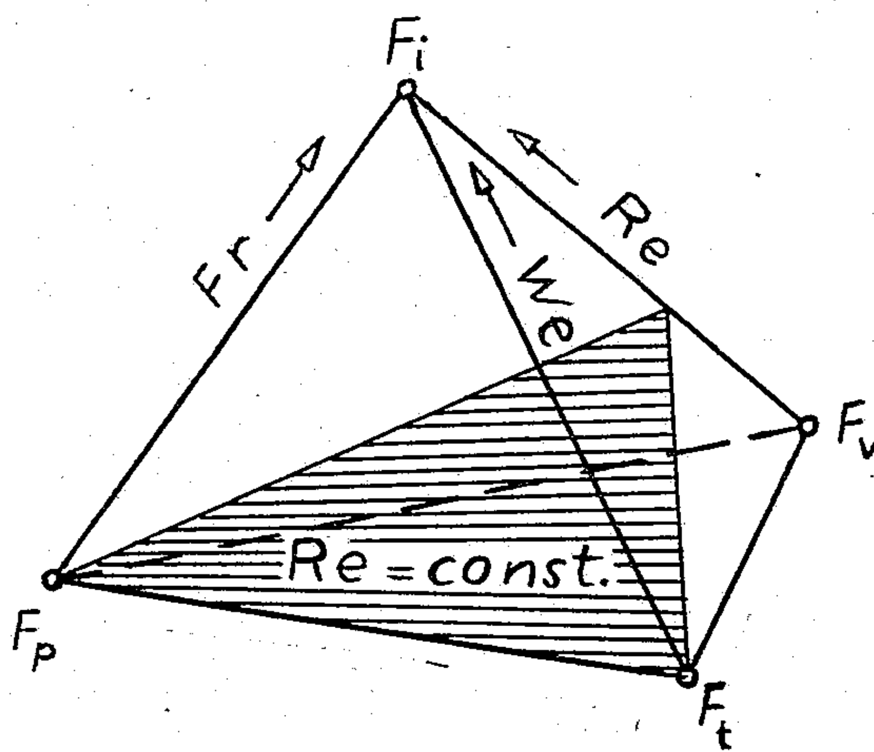


Fig. 2.

Une généralisation de ce procédé conduit dans le cas de quatre types de forces à un tétraèdre régulier, dont les forces occupent les quatre sommets ([1]). Cette représentation est directement applicable à l'étude de la dynamique d'une phase gazeuse dispersée à l'état de bulles dans une phase liquide. En effet les forces exerçant une action prépondérante semblent être ici les forces F_i, F_v et F_t de la phase liquide, auxquelles il convient d'ajouter la force de pesanteur F_p([2]); les coefficients sans dimension correspondants sont les nombres de Reynolds, Weber et Froude. Les trois arêtes F_vF_i, F_tF_i et F_pF_i indiquent alors linéairement la variation des trois fonctions : $[1+(1/\mathrm{Re})]^{-1}$, $[1+(1/\mathrm{We})]^{-1}$ et $[1+(1/\mathrm{Fr})]^{-1}$ respectivement, c'est-à-dire sur des échelles hyperboliques la variation des nombres Re, We et Fr.

On peut démontrer qu'à l'intérieur du tétraèdre ainsi défini les lieux géométriques correspondant à des valeurs constantes du nombre de Reynolds sont les différentes positions d'un plan pivotant autour de l'arête F_tF_p, tandis que pour les nombres de Weber et de Froude les plans pivotent autour des arêtes F_pF_v et F_vF_t respectivement (*fig.* 2). A chaque point de l'intérieur du tétraèdre correspond ainsi une valeur déterminée de chacun des nombres Re, We et Fr, croissant de zéro dans le plan $F_pF_vF_t$ à l'infini vers le sommet F_i.

Toute relation entre les nombres Re, We et Fr découverte par l'expérience

ou la théorie peut être directement représentée dans le tétraèdre ou dans l'une de ses coupes et placée ainsi dans le champ d'influence des quatre forces. En particulier la surface d'équation $\mathrm{Fr.We^{-3}Re^{4}} = F_i^2 F_t^3 F_v^{-4} F_p^{-1} =$ constante y détermine les points physiquement possibles pour un liquide dans un état donné ([2]).

Cette représentation graphique est également applicable à l'étude de la propagation d'une onde à la surface d'un liquide, quand l'influence des forces F_i, F_t, F_p et à degré moindre F_v prédomine, comme il a été observé déjà dans maintes expériences.

(*) Séance du 28 mai 1958.
([1]) *Z. angew. Math. Physik*, 9 *b*, 1958, p. 307.
([2]) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1378.

THERMOCINÉTIQUE. — *Les paradoxes de la théorie continue de l'équation de la chaleur.* Note de M. **Pierre Vernotte**, présentée par M. Gustave Ribaud.

On sait que l'équation de la chaleur, du fait qu'elle n'analyse pas le mécanisme profond de la progression de la chaleur, présente certaines conséquences physiquement inadmissibles. Les difficultés disparaissent, en principe, quand on peut faire jouer la structure réelle de la matière, et l'on sait rendre compte alors de certaines propriétés physiques nouvelles (gaz très raréfiés).

En fait, l'équation classique ne soulève normalement de problème pratique, que si l'on doit considérer des distances extrêmement petites ou des durées extraordinairement brèves, mais c'est justement le cas dans certains problèmes modernes d'aérothermique. Il est évident qu'il faudra bien les résoudre en tenant effectivement compte de leur mécanisme, mais l'interprétation classique est déjà si difficile qu'on voudrait éviter la complication supplémentaire d'une théorie cinétique, et il serait donc intéressant, tout en laissant à l'équation de la chaleur une forme voisine, de la compléter de telle sorte qu'elle ne fût plus totalement inapte à traduire les faits modernes. D'autre part, il serait utile, de toute manière, de disposer d'une équation de la chaleur dont le principe ne fût pas insoutenable. L'origine des difficultés est dans la loi même de Fourier, qui suppose le mécanisme de transmission de la chaleur *instantanément* établi en toute circonstance. On retrouve d'ailleurs le même inconvénient dans les équations de Maxwell en tant qu'elles utilisent la loi d'Ohm.

Dans deux Notes antérieures ([1]), nous avions proposé une solution pour un cas très particulier, admettant que, lorsqu'un flux thermique tombe brusquement sur la surface d'un milieu conducteur, la conductivité part de zéro et s'établit exponentiellement, avec constante de temps τ, à sa valeur normale λ_0.

Nous nous proposons d'indiquer aujourd'hui qu'on peut, suivant la même idée, présenter une théorie générale.

En effet, la conception cinétique voit l'origine de la transmission dans l'organisation nouvelle d'un champ de vitesse (translation ou vibration) modifié par l'arrivée d'un flux de chaleur. C'est donc une question d'inertie, et l'on est conduit à écrire qu'à un gradient de température ne correspondra la densité de flux de chaleur qu'à un petit terme près lié à la variation de cette densité dans le temps.

Traitant le problème à une dimension, nous écrirons ainsi, au lieu de la loi de Fourier, φ étant la densité de flux de chaleur, et λ la conductivité :

$$-\lambda\frac{\partial T}{\partial x}=\varphi+\tau\frac{\partial\varphi}{\partial t}. \tag{1}$$

τ est une constante de temps très petite. Dans le cas d'un milieu gazeux elle serait sans doute de l'ordre de la durée de quelques libres parcours moyens. D'autre part, la conservation de la chaleur fait écrire, à la manière habituelle, $c\rho$ étant la chaleur spécifique voluminique :

$$-\frac{\partial\varphi}{\partial x}=c\rho\frac{\partial T}{\partial t}. \tag{2}$$

L'élimination de φ entre (1) et (2) donne la nouvelle équation de la chaleur :

$$\frac{\lambda}{c\rho}\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}-\tau\frac{\partial^2 T}{\partial t^2}-\frac{\partial T}{\partial t}=0. \tag{3}$$

C'est une équation hyperbolique, admettant donc une propagation pour la chaleur. Les paradoxes disparaissent. On peut même préciser qu'il s'agit de l'équation des télégraphistes, qui a été fort étudiée et a donné lieu à une discussion très riche. Nous n'insisterons pas davantage ici.

Si le milieu est gazeux, la diffusivité thermique $\lambda/c\rho$ est, la première approximation, en raison inverse de la pression, ainsi que l'intervalle de temps séparant deux chocs, et donc la durée τ (10 fois cet intervalle, par exemple). Le groupe des deux premiers termes de (3) augmente donc proportionnellement à la raréfaction, et pour autant que puisse demeurer le concept de conductivité thermique, l'équation de la chaleur tendrait vers le type hyperbolique pur :

$$\frac{\lambda}{\tau c\rho}\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}-\frac{\partial^2 T}{\partial t^2}=0, \tag{4}$$

à quoi correspond la vitesse de propagation $\sqrt{\lambda/\tau c\rho}$, de l'ordre de 150 m/s pour l'azote.

(1) *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 43 et 114.

THERMODYNAMIQUE APPLIQUÉE. — *Influence de l'homogénéité du mélange carburé sur le rendement thermique des moteurs d'automobile et sur la teneur en oxyde de carbone de leurs gaz d'échappement.* Note de MM. **Henri Griffon, Henri Heim de Balsac** et **Max Serruys**, présentée par M. Armand de Gramont.

On sait que l'hétérogénéité du mélange carburé sortant du carburateur favorise une répartition inégale du combustible entre les différents cylindres du moteur, rend son fonctionnement correct plus difficile à obtenir sans excès de combustible, réduit, soit de ce fait, soit directement, le rendement thermique réalisable et contribue de toutes manières à accroître les quantités d'imbrûlés pouvant subsister dans les gaz d'échappement (en particulier, l'oxyde de carbone et le carbone amorphe).

Toute amélioration de l'homogénéité du mélange carburé doit donc en principe améliorer les conditions de fonctionnement des moteurs à explosion, tant au point de vue de l'hygiène qu'au point de vue de la consommation de carburant.

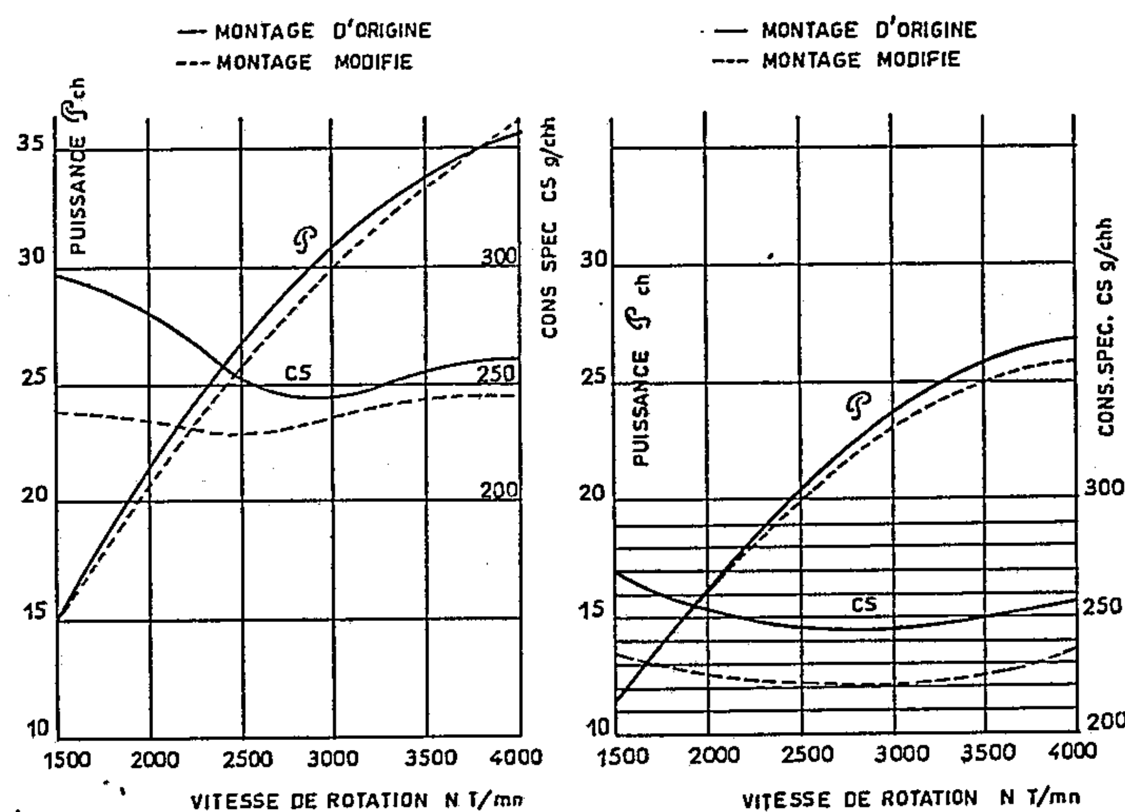


Fig. 1. Fig. 2.

La présente Note résume les résultats obtenus par les auteurs au cours d'une série d'expériences effectuées sur trois moteurs d'automobiles différents, de types très répandus en France, pour contrôler le bien-fondé de ces prévisions en opérant : tantôt sans modification, tantôt avec interposition, entre carburateur et canalisation d'admission, de dispositifs statiques tendant à améliorer la pulvérisation du carburant et en ajustant le réglage de carburation suivant les possibilités dues à la présence de ces dispositifs.

Sans entrer dans les détails de réalisation, il suffira de dire que le principe de ces dispositifs est d'accroître le laminage des gaz carburés, d'autant plus fortement que le débit aspiré par le moteur est plus faible.

Les résultats des essais, tous effectués à pleine admission, pour des températures d'eau et d'huile fixes, sont les suivants :

A. *Puissance et consommation spécifique* (1). — Les graphiques 1, 2, 3 et 3 *bis* représentent respectivement pour chacun des trois moteurs d'automobile à quatre cylindres de grande série qui ont été expérimentés :

— en trait plein, la puissance et la consommation spécifique réalisées avec le carburateur et le montage d'origine;

— en trait mixte, la puissance et la consommation spécifique réalisées avec un réglage spécial associé au dispositif destiné à provoquer un laminage supplémentaire des gaz admis au moteur.

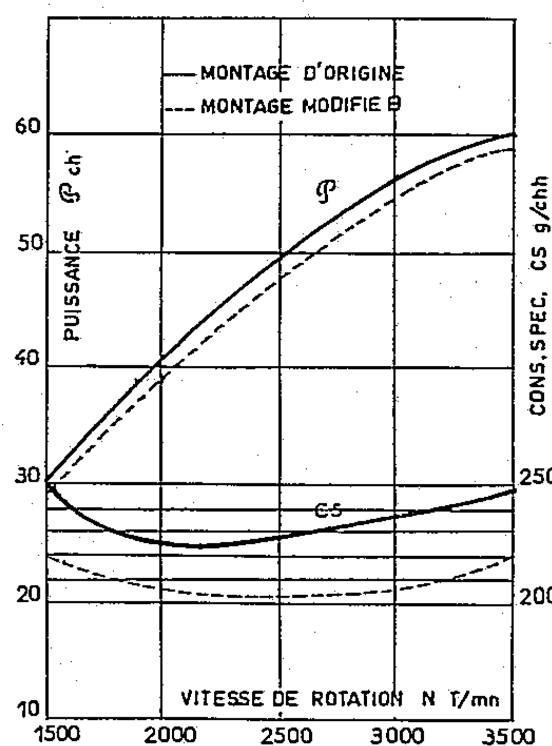


Fig. 3.

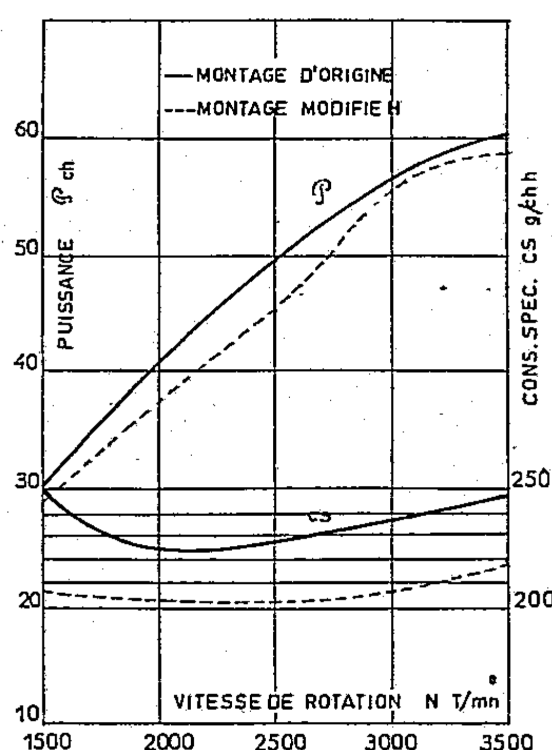


Fig. 3 *bis*.

On voit que dans tous les cas et à toutes les vitesses, il y a réduction importante de la consommation spécifique, pour une perte de puissance généralement faible (parfois même négative).

B. *Teneurs en oxyde de carbone* (2). — On a déterminé sur la cuve à mercure et à partir d'échantillons prélevés au cours des mêmes essais, les teneurs en acides carbonique, oxygène et oxyde de carbone des gaz brûlés évacués par le moteur, et l'on en a déduit les « indices de toxicité » CO/CO_2. Ceci a permis de dresser les graphiques des figures 4, 5 et 6 (qui correspondent aux mêmes moteurs et aux mêmes réglages que les graphiques 1, 2 et 3), et en outre de constater que le moteur et le réglage correspondant à la figure 3 *bis* fournissent des gaz brûlés pratiquement exempts d'oxyde de carbone quelle que soit la vitesse de rotation entre 1500 et 3 500 t/mn.

Comme dans le cas précédent, les courbes en trait plein correspondent au montage d'origine, et les courbes en trait mixte au fonctionnement avec dispositif destiné à parfaire la pulvérisation et avec réglage adapté. On voit que dans tous les cas, il y a une très forte réduction des teneurs en oxyde de carbone.

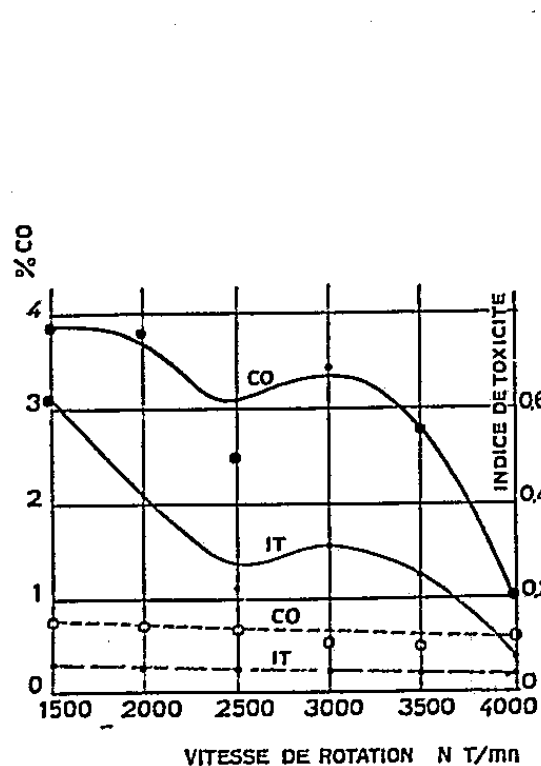


Fig. 4.

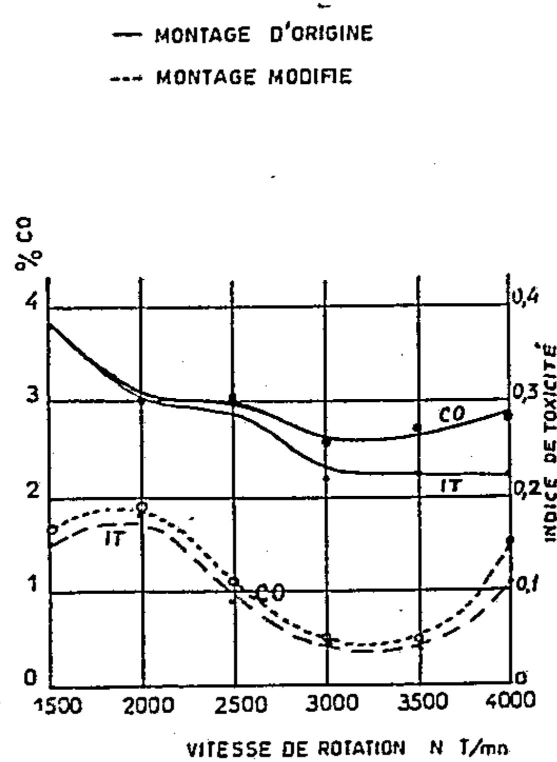


Fig. 5.

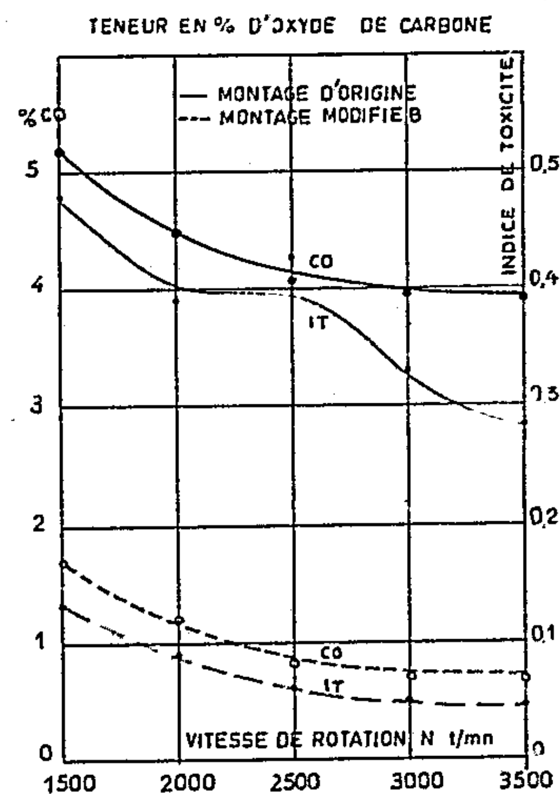


Fig. 6.

L'ensemble de ces résultats paraît bien confirmer qu'un laminage supplémentaire du mélange carburé et le réglage plus pauvre de la carburation qu'il rend acceptable constituent des moyens simples et efficaces non seulement de réduire la consommation en carburant des véhicules automobiles (en ville principalement), mais surtout de réduire la pollution de l'atmosphère par les gaz d'échappement des moteurs à explosion et de contribuer ainsi à améliorer les conditions hygiéniques de respiration dans les cités.

Au cours des mêmes expériences, il a été effectué des prélèvements de poussière dont il sera rendu compte ultérieurement.

(1) Avec la collaboration technique de M. Fesquet du Laboratoire de M. M. Serruys.

(2) Avec la collaboration technique de M. Capus du Laboratoire de M. Griffon.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Système intégro-différentiel du problème de collision comprenant quatre nucléons. Cas des états de spin total* o *et* 1. Note (*) de MM. **Philip Burke** et **William Laskar**, transmise par M. Francis Perrin.

La collision de deux groupes de particules (12, 34) ou (1, 324) ou (2, 413) est étudiée en supposant, en plus d'une interaction coulombienne répulsive entre les particules 2 et 4, la même interaction centrale entre chaque paire de particules. La fonction propre traduit la structure en groupes de résonance (J. A. Wheeler), du système considéré. Les résultats qui suivent sont relatifs à $S = 0$ et $S = 1$.

Au cours de la Note I, nous avons indiqué les notations et la méthode suivie ([1]). Ici nous donnons les résultats pour $S=0$ et $S=1$. Pour chaque valeur de $S(S=0$, ou $S=1)$ on obtient un système intégro-différentiel de trois équations couplées pour déterminer $F_S(12, 34)$, $G_S(1, 324)$ et $H_S(2, 413)$ qui peut s'écrire sous une forme condensée :

$$(\mathcal{A}\nabla^2+\mathcal{E})\mathcal{F}_S(\vec{r})=\mathcal{U}_S(r)\mathcal{F}_S(\vec{r})+\int \mathcal{K}_S(\vec{r}, \vec{r}')\mathcal{F}_S(\vec{r}')\,d\vec{r}'.$$

Dans cette formule, toutes les lettres anglaises représentent des matrices dont nous donnons ci-après les caractères et les éléments;

$\mathcal{A}$ et $\mathcal{E}$ sont deux matrices diagonales dont les éléments s'écrivent pour $S=0$ comme pour $S=1$:

$$a^{11}=\frac{\hbar^2}{2M},\qquad a^{22}=\frac{2\hbar^2}{3M},\qquad a^{33}=\frac{2\hbar^2}{3M},$$
$$E^{11}=E(ij)=E(fk),\qquad E^{22}=E(i)=E(f),\qquad E^{33}=E(j)=E(k);$$

$\mathcal{F}_S(\vec{r})$ est un vecteur dont les composantes sont :

$$F_S(ij, fk),\qquad G_S(i, fjk),\qquad H_S(j, kif),$$

$\mathcal{U}_S(r)$ et $\mathcal{K}_S(\vec{r}, \vec{r}')$ sont des matrices opérateurs self-adjointes; on peut vérifier directement que l'on a

$$K^{ij}(\vec{r}, \vec{r}')=K^{ji}(\vec{r}', \vec{r})=[K^{ij}(\vec{r}, \vec{r}')]^{+}.$$

C'est pourquoi il nous suffit de donner seulement les éléments ci-après :

$$U^{11}(r)=\int \chi^2(12)\,\chi^2(34)\,\{\alpha^{11}\,V_{23}+V^{C}_{24}\}\,d(12)\,d(34),$$
$$U^{22}(r)=\int \varphi^2(324)\,\{\alpha_1^{22}[V_{12}+V_{14}]+\alpha_2^{22}V_{13}\}\,d\tau(324),$$
$$U^{33}(r)=\int \eta^2(413)\,\{\alpha_1^{33}[V_{12}+V_{23}]+\alpha_2^{33}V_{24}+V^{C}_{24}\}\,d\tau(413),$$
$$U^{12}(r)=U^{13}(r)=0,$$
$$U^{23}(r)=\int \varphi(324)\,\alpha^{23}[V_{12}+V_{14}]\,\eta(324)\,d\tau(324);$$

$$Q^{11}(\vec{r}, \vec{r}')=(2)^3\int \chi(12)\,\chi(34)\,[\beta_1^{11}V_{12}+\beta_2^{11}V_{34}]\,\chi(14)\,\chi(23)\,d\vec{s},$$

$$P^{11}(\vec{r}, \vec{r}')=(2)^3\int \{\chi(12)\,\chi(34)\,\gamma_1^{11}[V_{12}+V_{14}+V_{23}+V_{34}]\,\chi(14)\,\chi(23)$$
$$+\gamma_2^{11}\,\mathcal{C}[\chi(12)\,\chi(34)\,\chi(14)\,\chi(23)]\}\,d\vec{s},$$

$$N^{11}(\vec{r}, \vec{r}')=(2)^3\int \chi(12)\,\chi(34)\,[\varepsilon^{11}V^{C}_{24}+\zeta^{11}\mathcal{E}]\,\chi(14)\,\chi(23)\,d\vec{s};$$

$$Q^{12}(\vec{r}, \vec{r}')=\lambda^{12}\left(\frac{9}{4}\right)^3\int \chi(12)\,\chi(34)\,[\beta_1^{12}V_{13}+\beta_2^{12}V_{14}]\,\varphi(324)\,d\vec{s},$$

$$P^{12}(\vec{r}, \vec{r}')=\lambda^{12}\left(\frac{9}{4}\right)^3\int \{\chi(12)\,\chi(34)\,[\gamma_1^{12}(V_{12}+V_{34})+\gamma_2^{12}V_{23}+\gamma_3^{12}V_{24}]\,\varphi(324)+$$

$$+\,\mathfrak{T}[\chi(12)\,\chi(34)\,\varphi(324)]\}\,d\vec{s},$$

$$N^{12}(\vec{r},\vec{r}')=\lambda^{12}\left(\frac{9}{4}\right)^3\int\chi(12)\,\chi(34)\,[V^{c}_{24}-\mathcal{E}\,]\,\varphi(324)\,d\vec{s};$$

$$Q^{13}(\vec{r}'\,\vec{r}')=\lambda^{13}\left(\frac{9}{4}\right)^3\int\chi(12)\,\chi(34)\,[\,\beta_1^{13}V_{23}+\beta_2^{13}V_{24}]\,\eta(413)\,d\vec{s},$$

$$P^{13}(\vec{r},\vec{r}')=\lambda^{13}\left(\frac{9}{4}\right)^3\int\{\chi(12)\,\chi(34)\,[\,\gamma_1^{13}(V_{12}+V_{34})+\gamma_2^{13}V_{13}+\gamma_3^{13}V_{14}]\,\eta(413)$$
$$+\,\mathfrak{T}[\chi(12)\,\chi(34)\,\eta(413)]\}\,d\vec{s},$$

$$N^{13}(\vec{r},\vec{r}')=\lambda^{13}\left(\frac{9}{4}\right)^3\int\chi(12)\,\chi(34)\,[\,V^{c}_{24}-\mathcal{E}\,]\,\eta(413)\,d\vec{s};$$

$$Q^{22}(\vec{r},\vec{r}')=\lambda^{22}\left(\frac{27}{16}\right)^3\int\varphi(324)\,[\,\beta_1^{22}V_{13}+\beta_2^{22}V_{24}]\,\varphi(124)\,d\vec{s},$$

$$P^{22}(\vec{r},\vec{r}')=\lambda^{22}\left(\frac{27}{16}\right)^3\int\{\varphi(324)\,\gamma^{22}[\,V_{12}+V_{14}+V_{23}+V_{34}]\,\varphi(124)$$
$$+\,\mathfrak{T}[\,\varphi(324)\,\varphi(124)]\}\,d\vec{s};$$

$$N^{22}(\vec{r},\vec{r}')=\lambda^{22}\left(\frac{27}{16}\right)^3\int\varphi(324)\,[\,V^{c}_{24}-\mathcal{E}\,]\,\varphi(124)\,d\vec{s};$$

$$Q^{23}(\vec{r},\vec{r}')=\lambda^{23}\left(\frac{27}{16}\right)^3\int\varphi(324)\,[\,\beta_1^{23}V_{12}+\beta_2^{23}V_{23}+\beta_3^{23}V_{24}]\,\eta(413)\,d\vec{s},$$

$$P^{23}(\vec{r},\vec{r}')=\lambda^{23}\left(\frac{27}{16}\right)^3\int\{\varphi(324)\,[\gamma_1^{23}(V_{12}+V_{34})+\gamma_2^{23}V_{23}]\,\eta(413)$$
$$+\,\gamma_3^{23}\,\mathfrak{T}[\,\varphi(324)\,\eta(413)]\}\,d\vec{s},$$

$$N^{22}(\vec{r},\vec{r}')=\lambda^{23}\left(\frac{27}{16}\right)^3\int\varphi(324)\,[\varepsilon^{23}V^{c}_{24}+\zeta^{23}\mathcal{E}]\,\eta(413)\,d\vec{s}.$$

Les éléments Q^{33}, P^{33} et N^{33} se déduissent de Q^{22}, P^{22} et N^{22} en remplaçant φ par η et en faisant la transposition correspondante pour les particules.

Les valeurs des coefficients λ, α, β, γ, ε, ζ sont données ci-après :

	α^{11}.	$\alpha_1^{22}=\alpha_1^{33}$.	$\alpha_2^{22}=\alpha_2^{33}$.	α^{23}.
$S=0\ldots$	$4w+m-2b-2h$	$\frac{b}{2}+w$	x	$m+\frac{h}{2}$
$S=1\ldots$	$4w-2h$	$\frac{b}{2}+w$	y	$\frac{h}{2}$

	β_1^{11}.	β_2^{11}.	$\gamma_1^{11}=\gamma_2^{11}=\varepsilon^{11}=-\zeta^{11}$.
$S=0\ldots$	$\frac{1}{2}(w+4m-2b-2h)$	$\frac{1}{2}(w+4m-2b-2h)$	$\frac{1}{2}$
$S=1\ldots$	$2m-b$	$-(2m-b)$	0

	λ^{12}.	β_1^{12}.	β_2^{12}.	γ_1^{12}.	γ_2^{12}.	γ_3^{12}.
$S=0\ldots$	$\sqrt{3}$	$x+m$	w	1	$w+m$	x
$S=1\ldots$	$\sqrt{2}$	$y-m$	w	1	$w+m$	x

	λ^{13}.	β_1^{13}.	β_2^{13}.	γ_1^{13}.	γ_2^{13}.	γ_3^{13}.
$S=0\ldots$	$\sqrt{3}$	w	$x+m$	1	x	$w+m$
$S=1\ldots$	$\sqrt{2}$	w	$y-m$	1	x	$w+m$

$\lambda^{22}=\lambda^{23}$.	$\beta_1^{22}=\beta_2^{33}$.	$\beta_2^{22}=\beta_1^{33}$.	$\gamma^{22}=\gamma^{33}$.

S = 0...	1	$x + 2m + h$	x	$w + m + \frac{b}{2} + \frac{h}{2}$
S = 1...	−1	$y - 2m - h$	x	$w + m + b + \frac{h}{2}$

	λ^{23}.	β_1^{23}.	β_2^{23}.	β_3^{23}.	γ_1^{23}.	γ_2^{23}.	$\gamma_2^{23} = -\zeta^{23} = 2\varepsilon^{23}$.
S = 0...	1	$2w + b$	$2x$	$2w + m + \frac{b}{2} + \frac{h}{2}$	$2x + m + \frac{h}{2}$	$2w + 2m + b + h$	2
S = 1...	−1	b	0	$-\left(b + \frac{h}{2}\right)$	$-\frac{h}{2}$	$b + h$	0

$\vec{s}$ est une variable auxiliaire qui disparaît après intégration.

La formulation précédente traite toutes les réactions à 4 nucléons suivant les canaux énergétiquement permis et au cours desquelles les noyaux restent dans leur état fondamental.

(*) Séance du 19 mai 1958.

(1) *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 3044.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur un mécanisme de capture des particules d'aérosols par une gouttelette en voie de condensation-évaporation.* Note de M. **Léopold Facy**, transmise par M. Eugène Darmois.

La condensation d'une vapeur diffusant vers une gouttelette s'accompagne d'un mécanisme extrêmement efficace de capture des particules d'aérosols présentes au voisinage de la gouttelette. De même une gouttelette en voie d'évaporation est protégée de toute polution par un « espace clair » caractéristique.

Au lieu d'utiliser des surfaces planes avec des gradients de tension de vapeur linéaires, il est possible d'étudier le déplacement des aérosols au cours des processus d'évaporation-condensation d'une gouttelette isolée placée dans une ambiance à tension de vapeur prédéterminée (1).

La cellule d'examen, taillée dans un bloc de cuivre rouge, comporte cette fois une chambre circulaire de 30 à 40 mm de diamètre. La goutte est disposée sur une tige support centrale, en verre ou en métal siliconé, aussi fine que possible, et réglable en hauteur. Les parois verticales de la chambre sont recouvertes de plusieurs épaisseurs de papier buvard ou de tissu de verre destinées à être imprégnées soit de la solution sursaturée soit du solvant pur. La partie supérieure de la cellule est fermée par une glace mince à travers laquelle se fait la visée optique. Deux fenêtres latérales permettent à un faisceau éclairant de traverser la région centrale. Des thermomètres contrôlent l'isothermie de la cellule. Un thermocouple permet de prendre la température de la goutte centrale. Le nuage particulaire (fumée de tabac ou magnésie) est

introduit dans la cellule d'examen après la préparation des parois et la mise en place de la goutte.

Étant donné les dimensions de la cellule par rapport à celle de la goutte, de rayon compris entre 0,2 et 1 mm, on peut considérer que les conditions de l'expérience représentent assez bien le cas d'une goutte isolée dans une ambiance à l'infini.

Si la goutte centrale est constituée de solvant pur, l'enceinte représentant une atmosphère à faible tension de vapeur, la goutte est en régime d'évaporation. Bien que sa température soit inférieure à celle de l'ambiance, on observe alors sous éclairage latéral un espace clair sans poussières (*fig.* 1) absolument comparable à celui observé autour des corps chauffés.

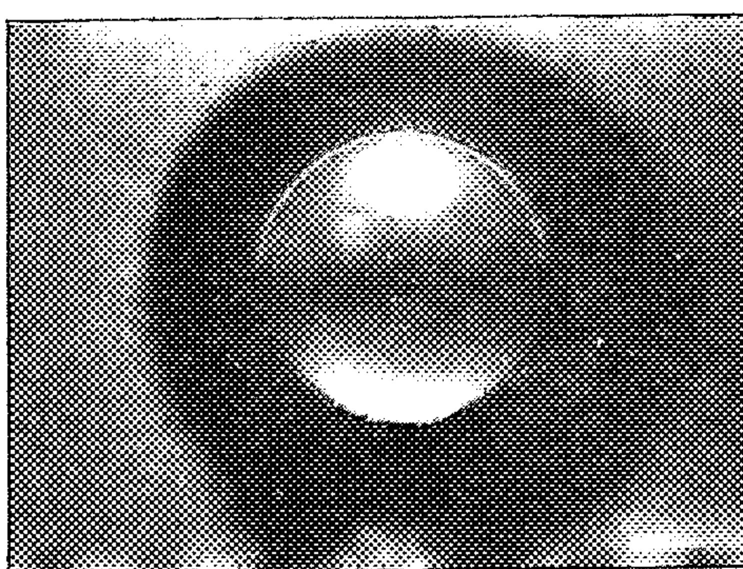


Fig. 1. — Gouttelette en voie d'évaporation : répulsion des particules (fumée de tabac).

Dès l'introduction du nuage particulaire, la gouttelette évaporante est cernée d'un espace clair dont le diamètre va croissant au fur et à mesure que décroît le nombre de particules dans la cellule d'examen par suite des processus de coagulation et de sédimentation sur les parois.

Il est facile d'établir l'expression de cet espace clair. La force exercée sur une particule de rayon r a pour expression $F = k\pi r^2 (dp/dx)$ dans le cas où $r < \lambda$ et $F = k' 2\pi r (dp/dx)$ dans le cas où $r > \lambda$, dp/dx étant le gradient de tension de vapeur, D le coefficient de diffusion de la vapeur considérée [1].

De plus, les transferts de vapeur autour d'une gouttelette, toujours en régime de diffusion moléculaire pure, supposent une répartition des densités de vapeur s'exprimant par $r_0 \delta_0 = \rho\delta_\rho = R\delta_\infty$ où r_0, R, ρ, désignent respectivement le rayon de la goutte, un rayon à grande distance de la goutte, un rayon intermédiaire entre r_0 et R, et δ_0, δ_∞, δ_ρ les densités de vapeur régnant à ces distances. A partir de ces relations entre rayons et densités on obtient pour la densité δ_ρ à la distance variable ρ comprise entre la surface de la goutte et R la valeur $\delta_\rho = [(\delta_0 - \delta_\infty)/R - r_0)]/(Rr_0)(1/\rho)$, le gradient de tension de vapeur pour le rayon ρ s'écrit alors

$$\frac{\partial \delta_\rho}{\partial \rho} = \frac{(\delta_0 - \delta_\infty)}{R - r_0} R r_0 \frac{1}{\rho^2}.$$

A la distance ρ du centre de la goutte, là où s'arrête le nuage particulaire, on peut écrire que la pression osmotique de l'atmosphère particulaire exerçant sur une particule de rayon ν la force $F = n(RT/N)\pi\nu^2$ (n désignant la concentration du nuage particulaire) doit équilibrer la force F due au gradient de tension de vapeur $\partial \delta_\rho/\partial\rho$.

Pour une ambiance à pression donnée, la relation déterminant le rayon ρ de l'espace clair limitant par exemple un nuage de particules de rayon ν petit devant λ (cas de la figure 1) s'écrira, en fonction de la concentration n du nuage

$$k\pi\nu^2 D \frac{RT}{N}\left(\frac{\delta_\infty - \delta_0}{R - r_0}\right) R r_0 \frac{1}{\rho^2} = n \frac{RT}{N} \pi\nu^2,$$

on obtient pour ρ l'expression simple

$$\rho = \frac{\sqrt{k(\delta_\infty - \delta_0) R r_0}}{R - r_0} \frac{D}{n}.$$

Dans les conditions d'expérience (volume de la cellule petit) n varie très vite avec le temps.

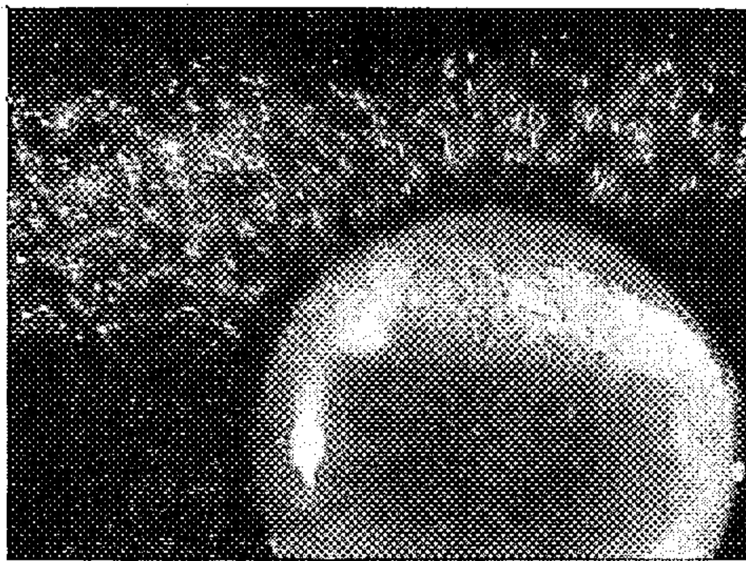


Fig. 2. — Gouttelette en voie de condensation : afflux des particules (magnésie).

Dans le cas où la goutte est en voie de condensation (solution sursaturée et enceinte de solvant pur) on observe un afflux continu de particules d'aérosol venant impacter la goutte (*fig.* 2), se déposer à sa surface puis disparaître à l'intérieur de cette dernière si le nuage particulaire est mouillable par la solution utilisée. Là encore, bien que la température de la goutte s'élève légèrement par suite de la chaleur latente de condensation, les gradients de température sont insuffisants pour qu'il en résulte un effet de répulsion thermique des particules d'aérosols.

La vitesse et l'afflux des particules venant impacter la gouttelette seront du fait que la pression osmotique de l'atmosphère particulaire, plus élevés que ne le prévoit l'expression de la force due à la diffusion de la vapeur seule. En négligeant pour simplifier, la pesanteur, la disparition des particules à la suite

de la capture par la gouttelette crée ici un gradient de concentration du nuage particulaire de valeur $dn/d\rho$ à la distance ρ du centre de la gouttelette. Il en résulte une force de valeur $F=(RT/N)(1/n)(dn/d\rho)$ qui cette fois s'ajoutera à la force due aux gradients de tension de vapeur. Quant à cette dernière, on peut noter que, au voisinage de la goutte pour ρ voisin de r_0, le gradient s'écrit $\partial\delta_0/\partial\rho=-(\delta_0-\delta_\infty)/r_0$, il est d'autant plus raide que le rayon de la goutte est petit. Les forces de captures deviennent de ce fait extrêmement actives.

Quant aux forces de répulsion d'origine thermique elles demeurent à une échelle bien inférieure : dans les conditions normales la vitesse d'impact d'une particule de l'ordre du μ sur une gouttelette de 2 mm de solution sursaturée de NaCl dans une enceinte à saturation par rapport à l'eau, atteint 10.10^{-3} cm/sec alors que des gradients thermiques de 10°/cm n'entraîneraient que des vitesses de déplacement 10 fois plus faibles ([2]), ([3]). Dans l'exemple considéré il faudrait atteindre des gradients de 70 à 80°/cm pour obtenir des effets thermiques comparables aux forces dues à la diffusion ; cas irréalisable car les gradients de tension de vapeur auraient alors disparu et il n'y aurait plus ni changement de phase ni différences thermiques. D'ailleurs il faut noter que, dans la couche limite entourant la gouttelette, les gradients thermiques sont « adoucis » par suite de ce que certains auteurs ont appelé la « diffusivité radiative », qui ici, dans le domaine des bandes d'absorption de la vapeur d'eau, vient modifier le bilan thermique et les températures d'équilibre des couches sursaturées au voisinage immédiat de la surface de la goutte.

([1]) L. Facy, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 102.
([2]) P. Rosenblatt et V. K. La Mer, *Phys. Rev.*, 70, nos 5 et 6, 1946, p. 385.
([3]) R. L. Saxton et W. E. Ranz, *J. of Applied Physics*, 23, n° 8, août 1952, p. 917

CHIMIE PHYSIQUE. — *Inversion du saccharose dans* H_2O *et* D_2O. Note de M. **Jacques Nicolle** et Mme **Feiga Weisbuch**, présentée par M. Marcel Delépine.

Comme suite à de précédentes expériences sur le ralentissement par D_2O de la mutarotation des sucres ([1]), ([2]), ([3]), ([4]) nous avons cherché si une action de même nature se produisait pour d'autres types de réactions et en particulier lors de l'inversion du saccharose.

L'eau lourde dont nous disposions était à la concentration de 99 % minimum ([5]) et les mesures polarimétriques furent pratiquées à la température de 18° C en nous servant de la raie Hg 5461.

Le calcul de la constante K de la réaction a été effectué au moyen de la formule classique $K=1/(t_2-t_1)\log(\alpha_1-\alpha_e)(\alpha_2-\alpha_e)$ dans laquelle t_1 et t_2 représentent des temps en minutes pour des intervalles déterminés auxquels correspondent des rotations α_1 et α_2, α_e étant la rotation à l'équilibre final.

1. En utilisant de l'invertase concentrée « B. D. H. » ($c=1\%$) dans des solutions de saccharose ($c=10\%$) nous avons obtenu pour K, les valeurs respectives $K_{1H_2O}=794$, $K_{1D_2O}=514$ soit un rapport $R_1=K_{1H_2O}/K_{1D_2O}=1{,}54$; ceci recoupe les travaux de E. W. R. Steacie ([6]).

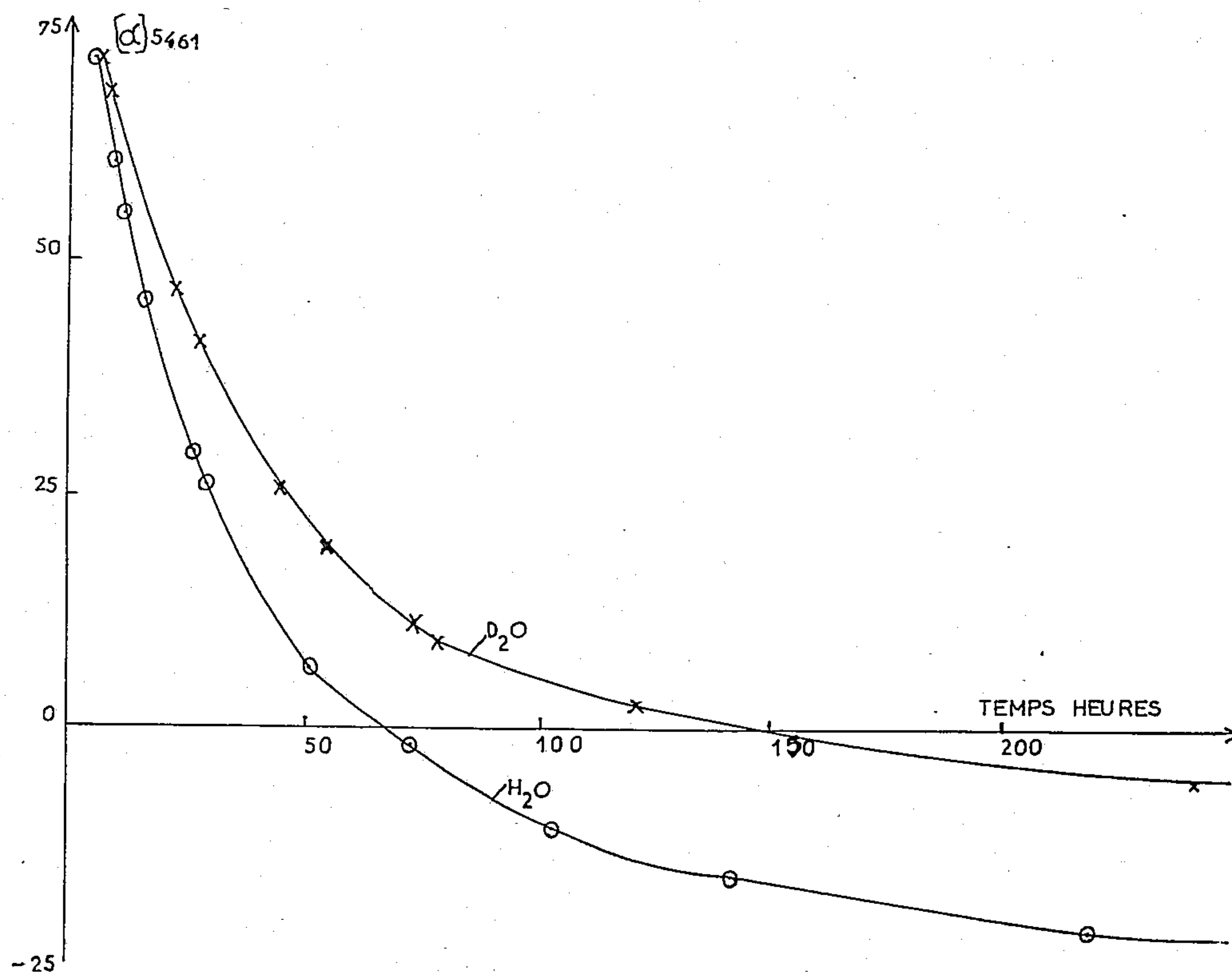


Fig. 1. — Inversion du saccharose par l'invertase.

En partant de D_2O à la concentration de 50 % le rapport R_1 prenait la valeur 1, 11.

2. En utilisant comme catalyseur non plus l'invertase mais ClH, N($c=10\%$) toujours pour des solutions de saccharose à 10 % nous avons trouvé les valeurs suivantes : $K_{2H_2O}=755$, $K_{2D_2O}=1\,163$ soit un rapport $R_2=K_{2H_2O}/K_{2D_2O}=0{,}65$, dans ce cas nous retrouvons l'effet accélérateur déjà signalé par E. A. Moelwyn-Hughes et K. F. Bonhoeffer ([7]).

3. L'inversion du saccharose (en solution dans H_2O ou D_2O) ne se produisant pas en l'absence d'un catalyseur nous avons pensé pour éviter l'introduction de toute substance étrangère, utiliser l'action des rayons ultraviolets, mais dans nos conditions expérimentales (T = 18°C) nous n'avons pas obtenu le phénomène désiré. Nous opérions en plaçant des cuves de quartz ($l=56$ mm) servant également aux lectures polarimétriques et contenant 16 ml d'une solution de saccharose ($c=10\%$) à 5 cm de la source, laquelle était constituée par

une lampe à vapeur de mercure à basse pression et haute tension (50 mA, 6000 V); temps d'irradiation 48 h.

4. Nous avons repris ces expériences en introduisant dans nos solutions, soumises aux rayons ultraviolets, ClH dans les proportions indiquées au titre 2 et nous avons alors obtenu les résultats suivants : $K_{3\,H_2O} = 830$, $K_{3\,D_2O} = 1383$ soit un rapport $R_3 = K_{3\,H_2O}/K_{3\,D_2O} = 0,60$.

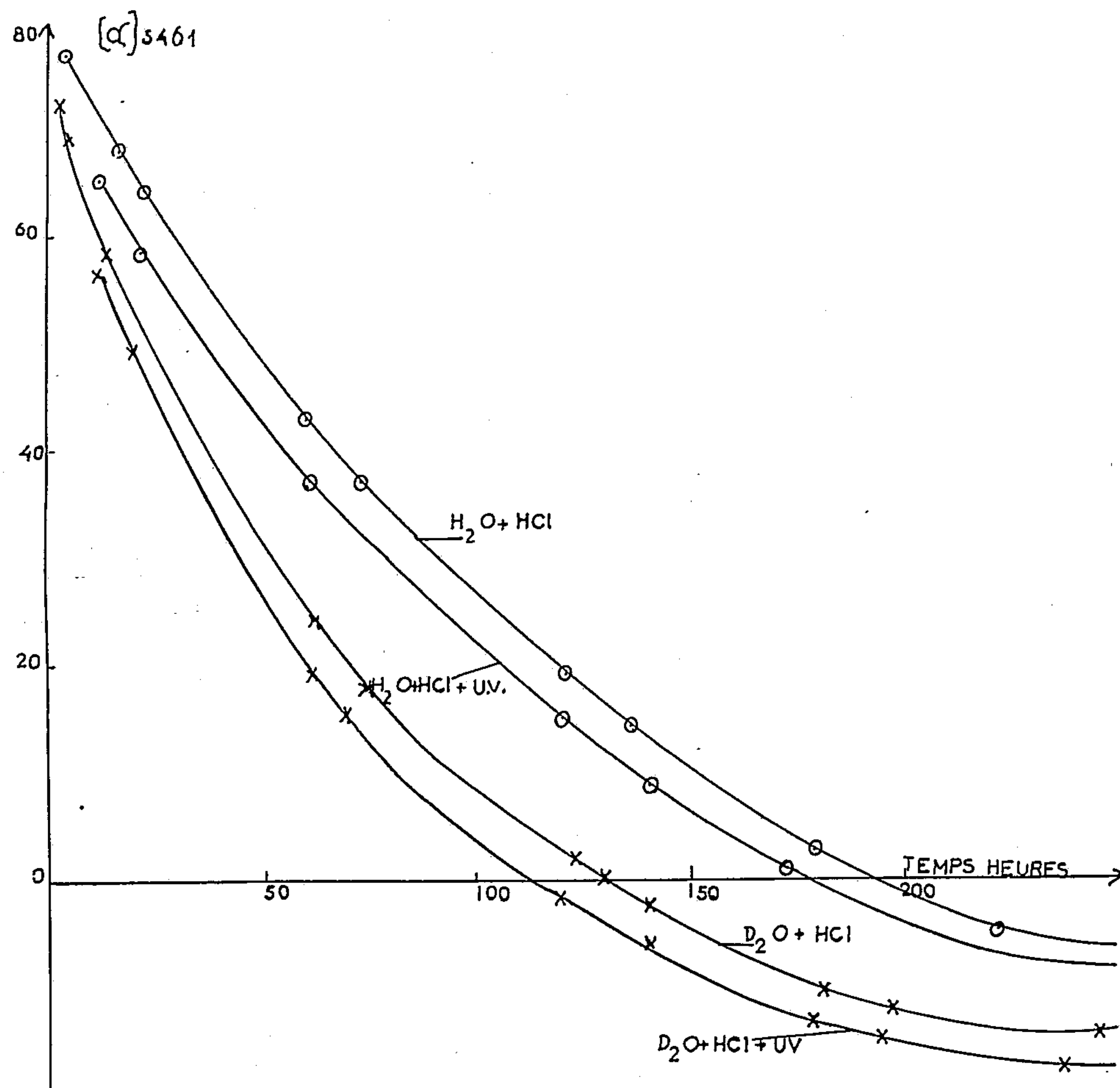


Fig. 2. — Inversion du saccharose par ClH (avec et sans rayons ultraviolets).

Si nous comparons les constantes K_2 et K_3 pour H_2O et D_2O nous obtenons les rapports

$$\frac{K_2}{K_3}(H_2O) = 0,91 \qquad \text{et} \qquad \frac{K_2}{K_3}(D_2O) = 0,84.$$

Conclusions. — *a.* Contrairement à ce qui se produit pour la mutarotation ([8]) ou pour l'inversion du saccharose (avec invertase) réactions pour

lesquelles D_2O exerce un ralentissement, en catalyse acide D_2O produit une accélération.

b. L'action des rayons ultraviolets s'ajoute dans ce dernier cas à celle de D_2O fournissant ainsi une inversion plus rapide.

c. Nous voyons une fois de plus que l'eau lourde agissant sur la vitesse de certaines transformations peut constituer un précieux auxiliaire pour leur étude mettant en évidence des effets (dans certains cas) très faibles et qui ne seraient pas observés.

(1) J. Nicolle et Mme F. Weisbuch, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 84.
(2) J. Nicolle et Mme F. Weisbuch, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1340.
(3) J. Nicolle et Mme F. Weisbuch, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1010.
(4) J. Nicolle et Mme F. Weisbuch, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 842.
(5) Norsk-Hydro-Elektrisk Kvoelstofatieselskab.
(6) *Z. phys Chem.*, 27 B, 1934, p. 109.
(7) *Naturwiss.*, 22, 1934, p. 174.
(8) La mutarotation de *α-d*-glucose en milieu acide dans nos conditions expérimentales nous a donné un rapport $K_{H_2O}/K_{D_2O} = 1,71$.

PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude de l'effet des hétérogénéités de composition sur la détermination du poids moléculaire des copolymères par diffusion de la lumière.* Note (*) de MM. **Walter Bushuk** (1) et **Henri Benoit**, transmise par M. Gabriel Foëx.

On montre que le poids moléculaire d'un copolymère déterminé par diffusion de la lumière dépend de son hétérogénéité et de l'indice du solvant. On vérifie ceci par des expériences sur deux types de copolymères.

Si l'étude de la lumière diffusée en solution est devenue maintenant une technique classique pour déterminer le poids moléculaire des polymères homogènes il n'en est pas de même dans le cas des copolymères, et divers auteurs ont pu montrer que les poids moléculaires obtenus par cette technique dépendaient de l'indice de réfraction du solvant (2).

Nous avons repris, dans ce travail, du point de vue théorique et expérimental l'étude systématique de ce problème déjà amorcée par Stockmayer (3).

Nous considérons un copolymère, qu'il soit statistique, séquencé ou greffé, formé par la copolymérisation de deux types de monomères A et B et nous caractérisons la composition de l'échantillon par la fraction en poids x_0 du composé A. Pour rester dans le cas le plus général nous admettrons que l'échantillon est polydispersé en masse moléculaire et en composition et nous caractériserons les molécules de masse moléculaire M_i et de composition x_i par leur concentration relative γ_i.

L'application des formules classiques caractérisant la diffusion de la lumière

par un milieu polydispersé conduit à définir le poids moléculaire mesuré M_{ex} par la relation

$$(1) \qquad M_{ex} = \frac{1}{\nu_0^2} \sum \gamma_i M_i \nu_i^2$$

dans laquelle on appelle ν_0 l'incrément d'indice relatif à l'échantillon dans le solvant considéré tel qu'on peut le mesurer par les méthodes classiques et ν_i celui qui est relatif à l'espèce de composition x_i.

En supposant, comme cela a été vérifié expérimentalement, que la quantité ν_i ne dépend que de la composition et en admettant ce qui semble justifier une loi d'additivité pour les indices, on pourra écrire

$$(2) \qquad \nu_i = x_i \nu_A + (1 - x_i)\nu_B,$$

où ν_A et ν_B sont respectivement les incréments d'indices relatifs aux polymères A et B purs dans le solvant considéré.

Nous poserons $\sum_i \gamma_i M_i = M_p$ poids moléculaire moyen en poids de l'échantillon considéré et nous appellerons M_A et M_B les moyennes en poids de la masse moléculaire de la partie du polymère formée du monomère A ou du monomère B qui sont définis par les relations

$$\sum \gamma_i M_i x_i^2 = x_0 M_A; \qquad \sum \gamma_i M_i (1 - x_i)^2 = (1 - x_0) M_B.$$

Avec ces notations l'équation (1) devient

$$(3) \qquad M_{ex} = \frac{\nu_A - \nu_B}{\nu_0^2} M_p + \frac{\nu_A(\nu_A - \nu_B)}{\nu_0^2} x_0 M_A + \frac{\nu_B(\nu_B - \nu_A)}{\nu_0^2}(1 - x_0) M_B.$$

On voit que pour un échantillon donné, M_{ex} dépendra de l'indice du solvant; en effet lorsque ce dernier varie, ν_A, ν_B et de ce fait ν_0 varient. On peut même arriver à une masse apparente infinie si ν_0 tend vers zéro. Ce fait est lié à l'hétérogénéité de l'échantillon et se produit dès que x n'est pas constant, c'est-à-dire dès que les égalités $M_A = x_0 M_p$, $M_B = (1 - x_0) M_p$ ne sont pas vérifiées.

Il est évident que des mesures dans trois solvants d'indices différents permettront en principe de déterminer M_A, M_B et M_p, et de ce fait d'avoir des renseignements sur l'hétérogénéité de l'échantillon. Cependant pour discuter cet effet, il est plus commode d'utiliser de nouvelles notations et de poser $\delta x_i = x_i - x_0$, introduisant ainsi l'écart entre la composition de l'espèce i et celle de l'échantillon. On obtient ainsi

$$(4) \qquad M_{ex} = M_p + 2\,\frac{\nu_A - \nu_B}{\nu_0} \sum \gamma_i M_i \delta x_i + \left(\frac{\nu_A - \nu_B}{\nu_0}\right)^2 \sum \gamma_i M_i \delta x_i^2.$$

Cette formule est évidemment équivalente à la précédente et l'on a

$$2\sum \gamma_i M_i \delta x_i = (1 - x_0)\,(M_p - M_B) - x_0 (M_p - M_A) = 2P,$$

$$\sum \gamma_i M_i \delta x_i^2 = x_0 (1 - x_0)[\,M_A + M_B - M_p] = Q.$$

On voit que, en portant M_{ex} en fonction de la quantité $(\nu_A - \nu_B)/\nu_0$ qui varie avec l'indice du solvant, les points obtenus se groupent sur une parabole dont la détermination permet d'évaluer facilement les quantités M_p, P et Q, les deux dernières dépendant évidemment de l'hétérogénéité de l'échantillon.

On peut démontrer qu'on a toujours

$$-x_0 M_p \leqq P \leqq (1 - x_0)\,M_p,$$
$$0 \leqq Q \leqq M_p[\,1 - x_0(1 - x_0)].$$

Par contre quand le milieu est monodispersée en masse ou quand la distribution des compositions est indépendante de la masse, le problème se simplifie et l'on a $M_{ex} \geqq M_p$; $P = 0$, $Q \leqq x_0(1 - x_0)M_p$.

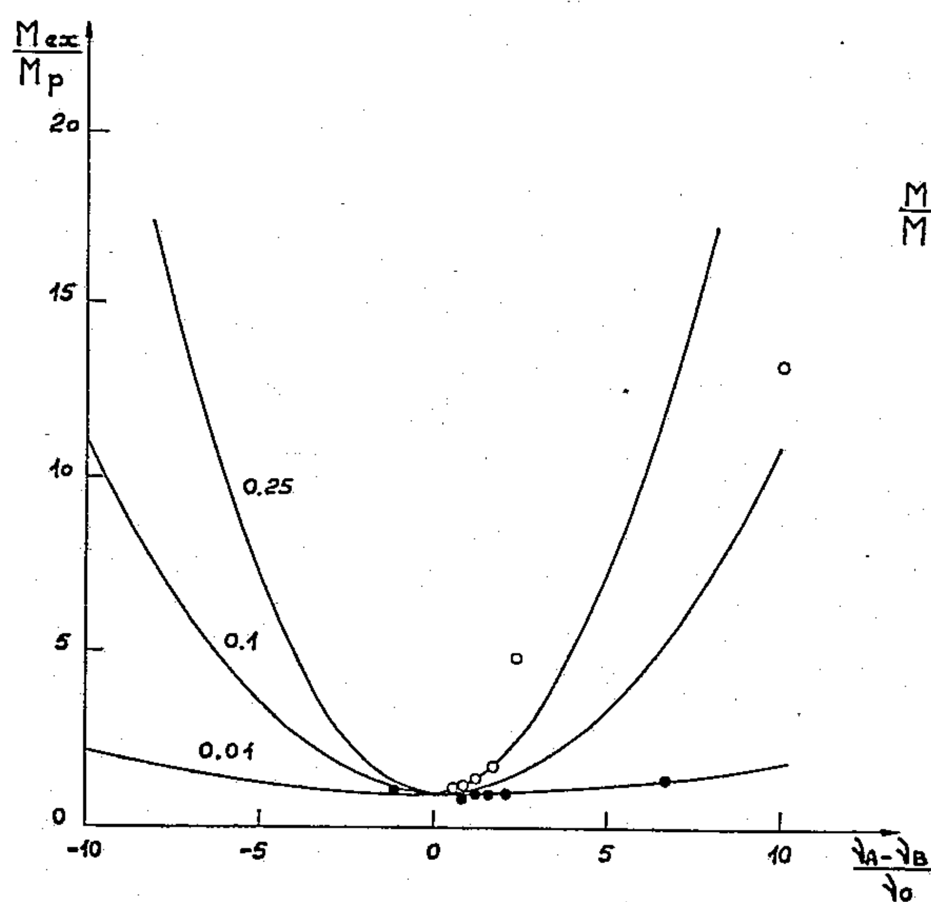


Fig. 1.

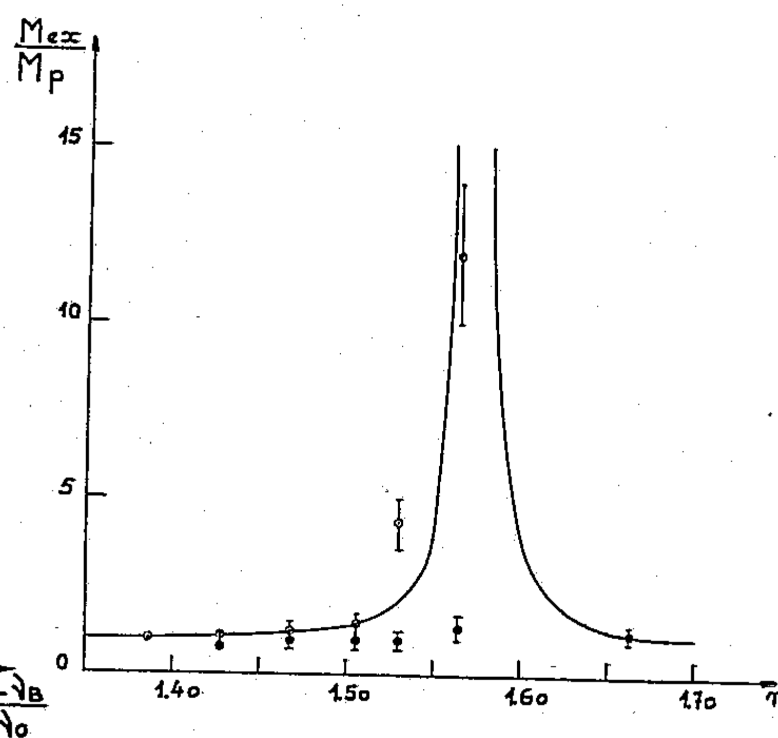


Fig. 2.

A titre d'exemple nous avons étudié deux échantillons de copolymère — polystyrolène et polyméthacrylate de méthyle — obtenus l'un par copolymérisation statistique, l'autre par la méthode de Szwarc ([4]), en mesurant leurs masses par diffusion de la lumière dans des solvants d'indices de réfraction compris entre 1,38 et 1,66. Le premier de masse $M_p = 220\,000$ nous a donné, lorsqu'on porte M_{ex} en fonction de $(\nu_A - \nu_B)/\nu_0$, les points représentés sur la figure 1. Il semble bien que la pente à l'origine soit nulle, ce qui indiquerait que $P = 0$, c'est-à-dire que la polydispersité en composition ne dépend pas de

la masse moléculaire. Nous avons ensuite tracé les courbes correspondant à différentes valeurs du paramètre Q. A la précision des mesures, il semble que la valeur $Q/M_p = 0,15$ soit la plus satisfaisante ce qui indique une forte polydispersité en composition.

Pour le deuxième échantillon ($M_p = 1\,400\,000$) M_{ex} ne dépend pratiquement pas de l'indice du solvant ce qui indique une très faible fluctuation de la composition.

Enfin sur la figure 2 nous avons représenté les points expérimentaux et la courbe théorique que nous venons de déterminer en portant en abscisse l'indice n du solvant pour montrer de façon plus intuitive le type de résultats qu'on peut obtenir quand on étudie la diffusion de la lumière par des copolymères.

(*) Séance du 28 mai 1958,

(1) Boursier du Conseil National de Recherches du Canada au Centre de Recherches sur les Macromolécules.

(2) R. Tremblay, M. Rinfret et R. Rivest, *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 523.

(3) W. H. Stockmayer, L. D. Moore Jr, M. Fixman et B. N. Epstein, *J. Pol. Sc.*, 16, 1955, p. 517.

(4) M. Szwarc, *Nature*, 178, 1956, p. 1168.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Étude par diffraction de neutrons de l'alliage* $MnAu_2$. Note de MM. **André Herpin**, **Pierre Mériel** et **André P. Meyer**, transmise par M. Francis Perrin.

Par diffraction de neutrons, on a déterminé la structure cristalline de $MnAu_2$. La structure magnétique est complexe.

Un spectre de diffraction de neutrons de $MnAu_2$ a été obtenu avec une plaquette polycristalline de cet alliage préparée par l'un de nous suivant le procédé antérieurement décrit (1). L'étude magnétique de cet échantillon a donné des résultats conformes à ceux déjà observés (2). La plaquette, d'épaisseur optimum (compte tenu de la forte absorption de l'or), est placée sur le spectromètre dans la position de transmission symétrique. Elle peut être chauffée jusqu'à 130°C. Le spectre révèle essentiellement l'existence de deux types de raies : pour les unes, les plus nombreuses, l'intensité ne varie pas quand on fait varier la température jusqu'à 130°C. Pour les autres, l'intensité tombe à zéro quand la température devient supérieure à la température de Néel 90°C.

Les raies dont l'intensité ne varie pas avec la température sont bien expliquées en adoptant la maille quadratique centrée proposée par Smith et Street (3), pour laquelle

$$a = 3,369\ \text{Å}, \qquad \frac{c}{a} = 2,599.$$

Cette maille est à peu près triple de celle antérieurement proposée par Raub, Zwicker et Baur ([4]).

Les trois premières colonnes du tableau I donnent les distances *d* des plans réticulaires correspondant à ces raies, les distances calculées et les indices des raies correspondantes pour la maille proposée par Smith et Street. Pour certaines raies non séparées on a donné dans la première colonne le *d* moyen.

TABLEAU I.

d_{obs} (Å).	d_{calc} (Å).	*hkl*.	I_{obs}.	I_{calc}.
4,378	4,375	002	6,6	7,4
3,139	3,145	101	15,1	16,6
2,372	2,382	110	5,4	4,3
2,21	2,206 2,189	103 004	12,6	9,1
2,087	2,092	112	6,0	6,3
1,681	1,684	200	1,9	2,0
1,610	1,612	114	3,7	3,6
1,56	1,573 1,554	202 105	4,7	6,7
1,48	1,485 1,460	211 006	6,8	6,7
1,33	1,338 1,336	213 204	6,7	6,8

En accord avec la densité, le motif cristallin comprend deux molécules $MnAu_2$. La seule structure compatible avec les valeurs des rayons atomiques de Mn et Au et avec les intensités observées correspond aux positions suivantes des atomes dans la maille

$$\text{Mn}: \; 0, 0, 0; \;\; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$$

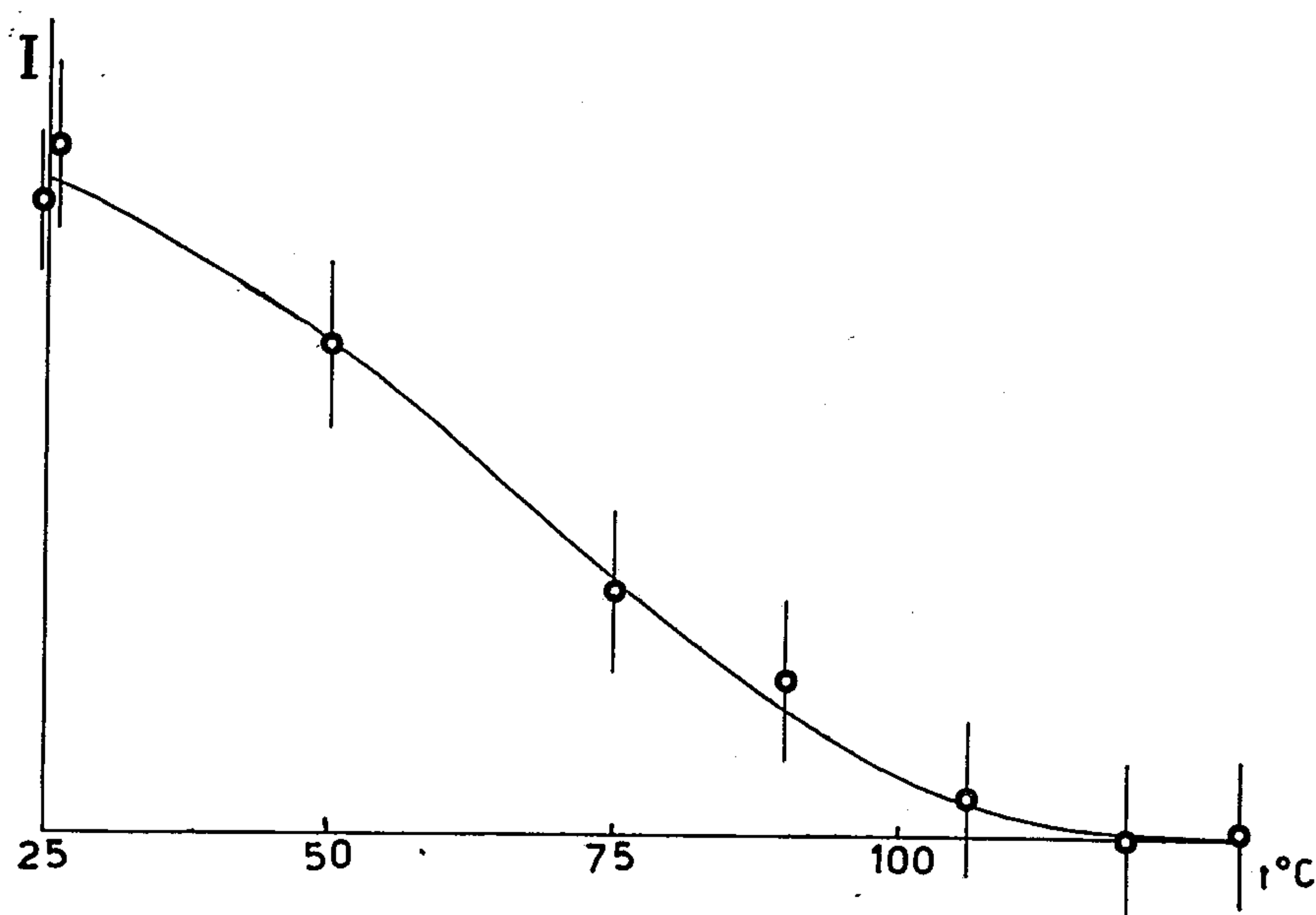
$$\text{Au}: \; 0, 0, Z; \;\; 0, 0, \overline{Z}; \;\; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}+Z; \;\; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}-Z;$$

Z étant très voisin de 1/3. Le groupe de recouvrement le plus symétrique correspondant à cette disposition est I 4/mmm (D_{4h}^{17}). Les colonnes 4 et 5 du tableau I donnent les valeurs des intensités observées et calculées normalisées par leur somme.

Deux raies disparaissent quand l'échantillon est chauffé au-dessus du point de Néel. La figure 1 montre la variation de l'intensité de la première de ces raies avec la température. Ces raies sont purement magnétiques. Elles ne peuvent s'indexer dans la maille précédente. Les distances réticulaires correspondantes sont :

$$d_1 = 5,10 \pm 0,05 \text{ Å},$$
$$d_2 = 3,00 \pm 0,05 \text{ Å}.$$

La première semble ne pouvoir s'indexer que dans une maille magnétique pour laquelle le paramètre *a* serait triple de celui de la maille nucléaire. Dans cette maille, les deux raies précédentes s'indexeraient respectivement : (200) et (311) (*d* théoriques : 5,06 et 3,00 Å).



Ces résultats montrent que la structure magnétique ne peut être que complexe. Une décomposition du réseau des atomes de manganèse en deux sous-réseaux magnétiques simples est exclue.

(*) Séance du 19 mai 1958.

(1) A. J. P. Meyer et P. Taglang, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 457.

(2) A. J. P. Meyer et P. Taglang, *Colloque National de Magnétisme*, Strasbourg, juillet 1957.

(3) J. H. Smith et R. Street, *Proc. Phys. Soc.*, B 70, 1957, p. 1089.

(4) E. Raub, U. Zwicker et H. Baur, *Z. Metallk.*, 44, 1953, p. 312.

GÉOLOGIE. — *Sur la nature tectonique du « niveau des alternances gréso-calcaires » du Cambrien inférieur dans les Monts de Pardailhan (Montagne Noire).* Note de MM. **Pierre Hupé** et **Jacques Marzio**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Dans plusieurs publications successives (1), M. Bernard Gèze souligne l'existence dans la Montagne Noire d'un niveau stratigraphique particulier, situé au sommet de la formation la plus ancienne du Cambrien

(grès de Marcory), et qu'il désigne sous le nom de « niveau des alternances gréso-calcaires ou des grès de Pardailhan ». Ce niveau, qui se traduit cartographiquement par la répétition de bandes calcaires et de bandes gréseuses alternantes, représenterait selon cet auteur un régime de transition entre la sédimentation détritique qui caractérise la « formation de Marcory » et la sédimentation calcaire qui régnera ensuite dans la « formation des calcaires à *Archæocyathus* ou formation calcarifère » sus-jacente (²).

De telles alternances sont cartographiées sur la feuille de Bédarieux (³) comme des répétitions tectoniques. La Notice de la feuille de Carcassonne (⁴) les donne au contraire, conformément à l'opinion de B. Gèze, comme des répétitions stratigraphiques.

Sans vouloir aborder dans son ensemble le problème de ces « alternances gréso-calcaires » qui sont largement représentées sur les deux versants de la Montagne Noire (⁵), nous nous contenterons de présenter les faits et les conclusions qui se dégagent de levés de détail, à l'échelle du 1/15 000ᵉ (⁶) et du 1/7 500ᵉ (⁷), dans les Monts de Pardailhan du versant Sud.

1° Tout d'abord, loin d'exister de façon constante tout le long du contact entre les grès de Marcory et la « formation calcarifère », les alternances en question sont localisées sur certaines transversales où leur extension longitudinale ne dépasse pas quelques centaines de mètres. Leur présence sur ces transversales, leur absence sur d'autres, sont le plus souvent dues respectivement à l'existence de petits graben et de petits horsts, liés au jeu d'innombrables failles, aisément identifiables sur les photos aériennes. Cette constatation, à elle seule, suffirait pour caractériser les bancs calcaires des alternances, à la fois comme des répétitions *tectoniques* et comme des accidents *synclinaux*. Il est, en effet, géométriquement inconcevable que des failles arrivent à supprimer sur l'une de leurs lèvres des bancs calcaires qui seraient interstratifiés sur l'autre; tout au plus pourraient-elles leur faire subir, à cause du pendage, un certain décrochement horizontal.

Nous citerons, parmi d'autres, deux cas particulièrement typiques de ce comportement.

a. Au Sud du Moulin de Trédos (à environ 700 m au Nord Nord Ouest de Vélieux, sur le flanc Sud de la vallée du ruisseau de Rieussec), quatre lames calcaires parallèles, incluses dans les grès de Marcory au voisinage immédiat des dolomies de base de la « formation calcarifère », sont brusquement interrompues vers l'Ouest par une faille de direction Nord Nord Est. Elles réapparaissent à 100-200 m plus à l'Ouest, au-delà d'une autre faille de direction Nord Ouest. Elles sont à nouveau interrompues, à 350-400 m encore plus à l'Ouest par un grand accident Nord-Sud qui passe entre la Figuière et Jalbert. Un phénomène analogue s'observe à environ 900 m à l'Est-Nord-Est du Moulin de Tredos.

b. Près de Pardailhan, un grand accident vertical de direction Sud Sud Ouest-Nord Nord Est et dont l'extension, visible sur photo aérienne, est d'au moins 15 km (faille de Pardailho), interrompt brusquement trois lames calcaires plus ou moins dolomitisées, visibles du côté Ouest de la route D 176, à 500 m à l'Est du hameau de Pez. Elles réapparaissent 150 m plus à l'Est, entièrement dolomitisées cette fois, au-delà d'une deuxième faille subméridienne. Le compartiment intermédiaire, qui montre uniquement des grès de Marcory, se comporte

comme un horst, ainsi que le montrent sans ambiguïté les levés de détail de la « série calcarifère » qui s'observe immédiatement au Sud.

2° D'autres arguments viennent, s'il en était besoin, confirmer la nature tectonique des « alternances ».

Par exemple, à 1 km environ à l'Est de Pez, les bandes calcaréo-dolomitiques interrompues par la faille de Pardailho viennent se fusionner, presque aussitôt après leur réapparition à l'Est du petit horst mentionné plus haut, avec la masse des dolomies sombres de la base de la « formation calcarifère ». La cartographie et les pendages montrent là, dans ce compartiment tectoniquement abaissé — et précisément à cause de cet abaissement —, la juxtaposition d'écailles ou de petits synclinaux étroitement serrés, sans interposition aucune de grès de Marcory.

D'une façon générale, dès que les écailles de calcaire prennent une certaine épaisseur, il tend à s'y dessiner des charnières synclinales dont le centre est occupé par la dolomie. Déjà perceptible dans la région de Rieussec pour l'une des sept écailles, à peu près isoclinales cependant, qui traversent la route N. 607 à quelque 1700 m au Sud du village (6), ce phénomène est particulièrement net à l'Est et au Sud de Pez où les pendages sont plus variés.

Certainement à l'opinion de B. Gèze, le banc calcaire du Signal de Marcory n'est pas autre chose que l'un de ces accidents synclinaux : le mouvement synclinal est d'ailleurs décelable dans les grès adjacents, sur le versant Ouest du sommet.

Ce style en écailles et replis synclinaux, compliqué par le jeu de horsts et de graben, peut se retrouver dans la « série calcarifère » (7) : c'est ainsi qu'au Nord de la Louvière, près de Coulouma, six ou sept écailles anticlinales de dolomie percent la série schisto-dolomitique sus-jacente sur une distance transversale d'environ 1 km.

(1) B. Gèze, *Mém. Soc. Géol. de France*, 29, Mém. n° 62, 1949; *Notice explicative de la Carte géologique de la Montagne Noire et des Cévennes méridionales*, Montpellier, 1949; *Symposium sur le système cambrien*, 1, 20e Congrès géol. intern., Mexico, 1956.

(2) Dans la région étudiée ici, les constituants carbonatés de cette dernière formation sont en réalité dolomitiques, sauf à l'extrême base et au sommet.

(3) 2e édit., 1938, angle Sud-Ouest, contours de J. Blayac et M. Thoral.

(4) 2e édit., 1951, angle Nord-Est.

(5) B. Gèze, *Symposium de Mexico*, 1, *fig.* 11.

(6) J. Marzio, *Dipl. Ét. Sup.*, Paris, 1957 (inédit).

(7) P. Hupé, *Étude de la région de Coulouma* (inédite).

(*Laboratoire de Géologie de la Sorbonne.*)

BOTANIQUE. — *Polymorphisme des espèces végétales de l'archipel de Kerguelen.* Note de M. **André Chastain**, présentée par M. Roger Heim.

Les recherches et les travaux de J. P. Hooker, H. M. Moseley, E. A. Eaton, J. H. Kidder, F. Naumann, A. F. W. Schimper, Em. Werth

ont grandement contribué à faire connaître la flore et la végétation de l'archipel de Kerguelen.

Telle que nous la connaissons, cette flore — d'une si grande pauvreté — comprend 29 genres, 37 espèces, appartenant à 18 familles, dont un genre endémique (g. *Pringlea*) et six espèces endémiques : *Pringlea antiscorbutica* R. Br., *Colobanthus kerguelensis* Hook. f., *Lyallia kerguelensis* Hook. f., *Ranunculus Moseleyi* Hook. f., *Poa kerguelensis* Steud., *Poa Cookii* Hook. f.. Ces espèces sont également présentes, à une exception près (*Ranunculus Moseleyi*), dans les îles voisines de Marion, Crozet et Heard, qui appartiennent floristiquement au domaine de Kerguelen.

Au point de vue de ses origines ou de ses affinités, cette flore comprend, outre les endémiques, affines d'espèces magellaniques, 10 espèces d'origine magellanique, 4 d'origine néozélandaise, 17 cosmopolites, subcosmopolites, provenant de l'hémisphère Nord.

Il semble que ces espèces constituent la totalité de la flore actuelle des Kerguelen, pour les Phanérogames et les Fougères tout au moins. On peut, cependant, prévoir l'introduction de quelques cosmopolites au voisinage de la station de Port-aux-Français ou des installations industrielles qu'on se propose d'aménager le long du golfe du Morbihan. Il faut également noter que des territoires étendus, proches des glaciers, dans la partie occidentale de l'archipel, ainsi que des îles ou îlots difficilement accessibles, sont aujourd'hui encore à peine explorés. Serviraient-ils de refuges à des espèces inconnues sur la Grande Terre ? Rien n'est moins sûr. Quant aux Cryptogames — Mousses, Hépatiques, Algues terrestres, notamment — il est probable que nous sommes loin d'en posséder un inventaire complet.

Ces espèces entrent dans la composition d'un certain nombre de groupements, liés à des formations assez nettement caractérisées : hauts sommets, landes, prairies, tourbières, sols morainiques, etc.

Au cours de recherches phytosociologiques poursuivies dans l'archipel de Kerguelen, nous avons observé l'importance du polymorphisme des espèces et distingué, chez la plupart d'entre elles, un certain nombre de formes, morphologiquement et numériquement caractérisées, liées le plus souvent à des conditions stationnelles déterminées. Chez les 25 espèces que nous avons étudiées, nous avons constaté que les tendances au polymorphisme varient, non seulement selon les espèces, mais aussi selon les groupes phytogéographiques auxquels elles appartiennent.

Il va de soi que ces chiffres ne sauraient avoir qu'une valeur indicative, étant donné le nombre trop limité des espèces que nous considérons. D'un autre côté, on observe que chez quelques espèces — *Juncus pusillus*, notamment — le passage d'une forme à une autre, dans des conditions stationnelles analogues, n'apparaît pas avec une suffisante netteté.

Les causes qui favorisent le polymorphisme, on le sait, sont principalement d'ordre géographique et physique. Il est certain que l'isolement des Kerguelen — îles océaniques par excellence — explique pour une part la pauvreté de leur flore. Il n'est pas douteux, non plus, que la rigueur du climat constitue un puissant facteur d'élimination et de sélection. Ainsi s'explique-t-on que tant de formes stationnelles parmi les plus chétives parviennent à se maintenir, uniquement faute de concurrence.

	Nombre d'espèces.	Nombre de formes stationnelles.
Endémiques	6	15
Magellaniques	9	30
Néozélandaises	2	12
Cosmopolites	8	17

Nous avons constaté que les tendances au polymorphisme se manifestent fort diversement chez les endémiques, les magellaniques, les néozélandaises et les cosmopolites. Pour expliquer cette diversité peut-être convient-il d'invoquer en premier lieu un argument d'ancienneté. Nos observations sur la distribution des espèces endémiques permettent de penser qu'il s'agit là d'espèces anciennes. On peut ainsi supposer qu'elles durent avoir des formes plus nombreuses qui, sous l'influence de divers facteurs, physiques et biologiques (modifications climatiques, installation d'espèces nouvelles, etc.) disparurent progressivement. Seules, subsistèrent les formes les mieux adaptées. Chez les magellaniques, le polymorphisme est plus accusé : ainsi chez neuf espèces étudiées, nous avons pu distinguer jusqu'à 30 formes stationnelles. Ajoutons, d'ailleurs, que ces espèces sont les plus dynamiques de la flore actuelle des Kerguelen : elles caractérisent, du moins sous le rapport de la dominance, les principaux groupements végétaux. Leur introduction dans l'archipel serait-elle moins ancienne, relativement, que celle des endémiques ? Plus polymorphes encore sont les néozélandaises : *Juncus pusillus* et *Cotula plumosa* ne présentent pas moins d'une douzaine de formes assez bien caractérisées, outre des formes de transition ou de passage, absentes, ou à peu près, chez les endémiques, plus rares chez les magellaniques. On serait tenté de penser que ces néozélandaises n'ont pas encore dépassé le stade de l'activité pionnière et que leur introduction serait plus récente encore que celle des magellaniques. Quant aux cosmopolites, on remarque également chez elles de nettes tendances au polymorphisme. Ces espèces existaient-elles déjà dans l'archipel avant sa découverte, au XVIIIe siècle ? Il est assez significatif de constater que leurs centres de diffusion se situent assez généralement non loin des anciennes stations occupées temporairement, au siècle suivant, d'abord, par les chasseurs de phoques et de baleines,

puis par les missions scientifiques. Pouvons-nous aller au-delà de ces constatations ?

En résumé, le polymorphisme des espèces végétales des Kerguelen s'explique, en premier lieu, par les influences conjuguées de l'isolement géographique et des conditions physiques. Nous avons vu également que son intensité varie selon les origines ou les affinités de ces espèces, ou leur ancienneté dans l'archipel. On ajoutera, enfin, que les facteurs du milieu favorisent ou atténuent très sensiblement cette tendance au polymorphisme qui se constate chez la plupart des espèces actuellement présentes dans l'archipel de Kerguelen.

HISTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur le fonctionnement du méristème apical de* Beta vulgaris *L.* (*variété Cérès sucrière*) *depuis la phase adulte jusqu'à la fleur terminale*. Note de Mme **Arlette Lance** et M. **Pierre Rondet**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Durant la première année de croissance le méristème végétatif de Betterave fonctionne avec un anneau initial. Celui-ci s'estompe dès le printemps suivant, tandis que des mitoses axiales se déclenchent. Peu après, le méristème reproducteur témoigne d'une constante activité apicale axiale commandant l'organogenèse latérale.

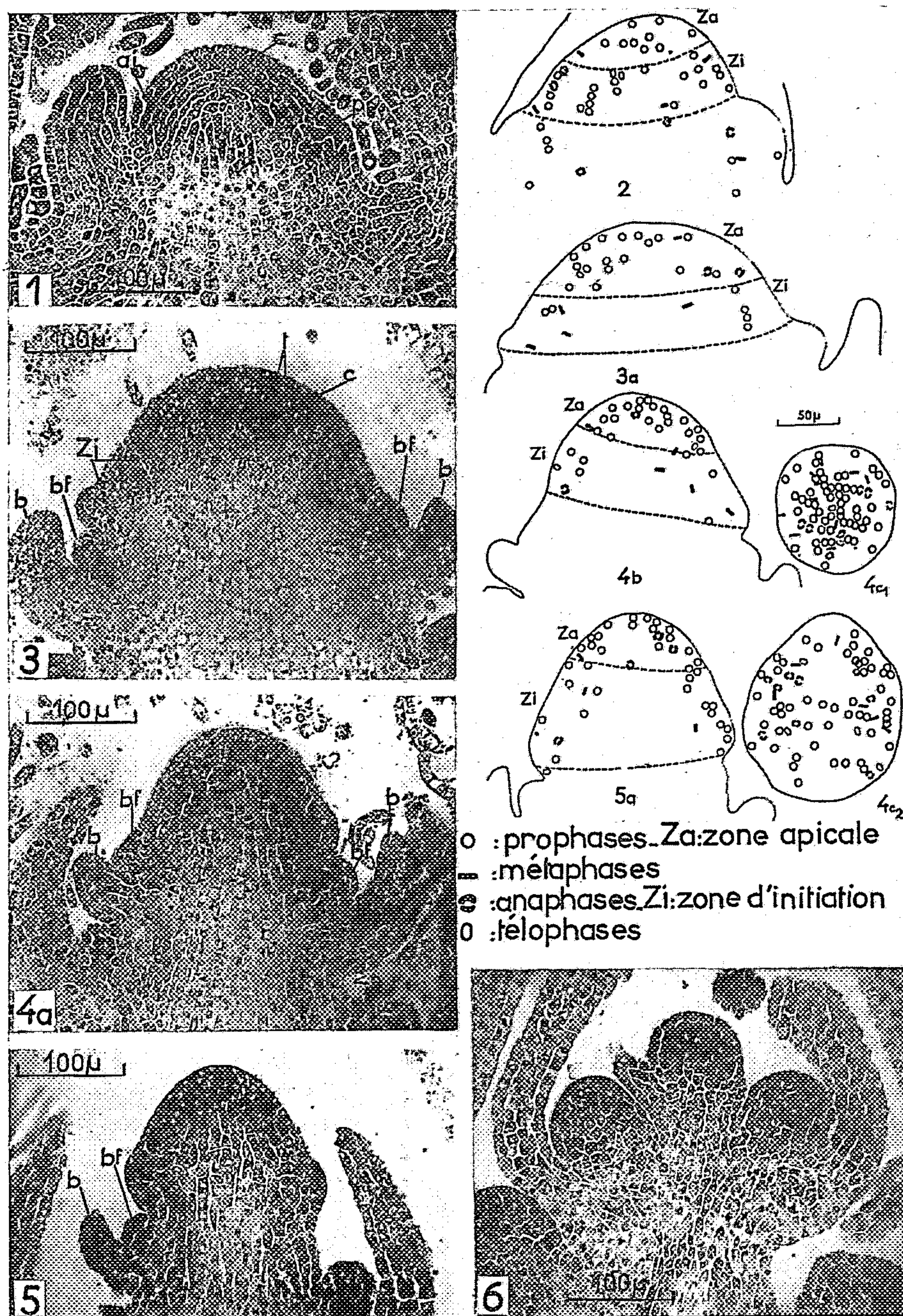
Du printemps, époque du semis, jusqu'à l'automne, l'apex de *Beta* édifie une quarantaine de feuilles en rosette. La figure 1 (test de Brachet) montre un méristème de plante âgée de 6 mois, prélevé en octobre avant la mise en silo. L'anneau initial (ai), reconnaissable à ses cellules sombres, riches en acides ribonucléiques (A. R. N.), édifie, à droite, un jeune primordium (p) et se régénère, à gauche, à l'aisselle de la dernière ébauche formée. Le *corpus* (c) est bien développé, mais la zone axiale, assez claire, est moins riche en A. R. N. que les parties latérales de l'apex.

Durant l'hiver, le méristème des plantes mises en silo demeure de forme et de taille stationnaires. Il évolue rapidement au printemps suivant, dès le repiquage des tubercules. Comme en témoigne la figure 2, des mitoses apparaissent dans la zone axiale, surtout dans le *corpus*, mais elles sont encore très nombreuses sur les flancs où l'anneau initial fournit quelques nouveaux primordiums.

Peu après, les soubassements foliaires se réduisent; l'activité mitotique se répartit uniformément dans tout l'apex. Les initiums successifs, plus petits à l'état adulte que les feuilles précédentes, apparaissent sans qu'intervienne une phase de restauration axillaire et latérale : *le fonctionnement plastochronique s'altère*. Ce mode de fonctionnement nouveau, rapidement établi, conduit à l'aspect offert par la figure 3 (test de Brachet).

La taille du méristème s'est fortement accrue (diamètre 250 μ, hau-

teur 150 µ). Il porte sur ses flancs de petits organes, nés superficiellement, rapidement différenciés ; ce sont les premières bractées à l'aisselle desquelles



des divisions périclines du *corpus* initient les bourgeons floraux (bf). Les A. R. N. sont très abondants dans la zone apicale axiale, *tunica* (t)

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Apex végétatif, fonctionnement latéral de l'anneau initial (ai).

Fig. 2. — Phase de transition. Superposition des relevés de mitoses de quatre coupes longitudinales axiales.

Fig. 3. — Méristème reproducteur; initiation des premières bractées (b) et des bourgeons floraux (bf); concentration maximum en A. R. N. dans la zone axiale.

Fig. 3 a. — Méristème au même stade, superposition des relevés de mitoses de quatre coupes longitudinales axiales : importante activité mitotique dans la zone sommitale.

Fig. 4. — Phase plus évoluée; répartition identique des A. R. N. (*fig.* 4 a) et de l'activité mitotique (*fig.* 4 b).

Fig. 4 c 1. et 4 c 2. — Superposition des relevés de mitoses sur les coupes transversales de deux apex pris au même stade; zone axiale (Za) montrant une activité mitotique considérable (*fig.* 4 c 1); zone d'initiation (Zi.) moins active (*fig.* 4 c 2).

Fig. 5. — Apex reproducteur en fin de développement et répartition de l'activité mitotique (*fig.* 5 a)

Fig. 6. — Sommet transformé en un bourgeon floral terminal et entouré des deux derniers bourgeons floraux latéraux.

et *corpus* (c) sous-jacent. La zone d'initiation (Zi.) en possède aussi, mais leur concentration y est moins forte. La figure 3 a témoigne de la répartition des mitoses dans un méristème prélevé à ce stade. Les cellules les plus axiales prolifèrent activement; le matériel cellulaire ainsi mis en place est constamment utilisé par la zone d'initiation située au-dessous. Il n'y a plus de régénération localisée à l'aisselle des bourgeons floraux, comme elle existait à l'aisselle des jeunes primordiums foliaires (*fig.* 1). Il n'y a pas d'accroissement horizontal précédant l'initiation de ces bourgeons. *Les centres générateurs qui forment bractées et bourgeons floraux ne sont plus inclus dans le fonctionnement plastochronique d'un anneau initial.* Celui-ci s'est définitivement épuisé, au cours du passage à la phase reproductrice.

La figure 4 *a* montre un apex ayant fourni une trentaine de bractées et de bourgeons floraux; la taille du méristème, constamment entamé par leur initiation, est plus réduite (diamètre : 180 μ, hauteur : 100 μ), mais les A. R. N. sont toujours uniformément répartis et la calotte apicale axiale est des plus actives. Les mitoses (*fig.* 4 b) sont plus abondantes dans la zone axiale que dans la zone d'initiation. Ce fait est parfaitement confirmé par les relevés de mitoses effectués sur des coupes transversales pratiquées dans un méristème reproducteur identique.

Les sept premières coupes (*fig.* 4c1), passant dans la zone apicale axiale, couvrant 30 à 35 μ de hauteur, offrent d'abondantes divisions réparties tant dans la *tunica* que dans le *corpus*. Les coupes suivantes (*fig.* 4c2) passant par la zone d'initiation montrent une activité mitotique plus faible.

Mais la taille du méristème se réduit encore. Sur la figure 5 (test de Brachet), l'apex a fourni de 90 à 100 bourgeons floraux.

Les A. R. N. sont très abondants dans la zone axiale et rien dans leur

répartition ne révèle l'existence d'une zone latérale à fonctionnement périodique telle que celle que nous avons décrite durant la phase végétative. La répartition des mitoses (*fig.* 5 a) témoigne de l'importante activation de la zone axiale et du rôle plus passif de la zone de flanc qui utilise les cellules mises à sa disposition plus haut. La figure 6 montre enfin la bractée et le bourgeon floral terminal dont l'initiation clôt ce développement.

Le mode de fonctionnement du méristème inflorescentiel de *Beta* a été établi d'après l'examen et le relevé de mitoses effectué sur 120 coupes longitudinales axiales choisies sur 35 échantillons, et sur un ensemble de 150 coupes transversales; les résultats de ces nombreuses observations ont été parfaitement concordants.

En conclusion, que la floraison soit expérimentalement provoquée (1) ou qu'elle se fasse dans des conditions naturelles, le méristème reproducteur de *Beta* témoigne d'une activation axiale des plus nettes depuis les premières fleurs jusqu'au bourgeon floral terminal.

(1) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 712.

(*Laboratoire de Botanique, École Normale Supérieure.*)

HISTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Anomalies structurales provoquées par le* Taphrina deformans (Berk Tal. *sur les jeunes rameaux de* Prunus persica *L.* Note de M. **Leonardo Caporali**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Dans les jeunes rameaux de *Prunus persica* infestés par le *Taphrina deformans*, les cellules du parenchyme cortical, puis celles de la moelle, s'hypertrophient et se recloisonnent en produisant des tumeurs dont le mode de formation est décrit. Le parasite atteint les parties basses de l'apex.

Les déformations provoquées par les Exoascées ont été jadis étudiées par de Bary (1), Rathay (2), Hartmann (3), Wakker (4), Smith (5) et, plus tard, par Eftimiu (6). Pour le *Taphrina deformans* (Berk) Tal., agent de la cloque du Pêcher, les recherches ont porté essentiellement sur les feuilles. Nous nous proposons donc d'étudier ici certaines anomalies structurales que ce parasite provoque sur les jeunes rameaux de *Prunus persica* L. croissant au début du printemps. Ces rameaux s'épaississent considérablement par la formation de nombreuses tumeurs, qui, petites et dispersées au début, s'allongent et se renflent au cours de la maladie (*fig.* 1 et 2). De nombreuses séries de coupes longitudinales et transversales pratiquées depuis les parties basses (12e à 15e entre-nœud) jusqu'au sommet végétatif, nous ont fourni les principaux aspects des anomalies structurales produites par le parasite et nous ont permis de suivre leur évolution.

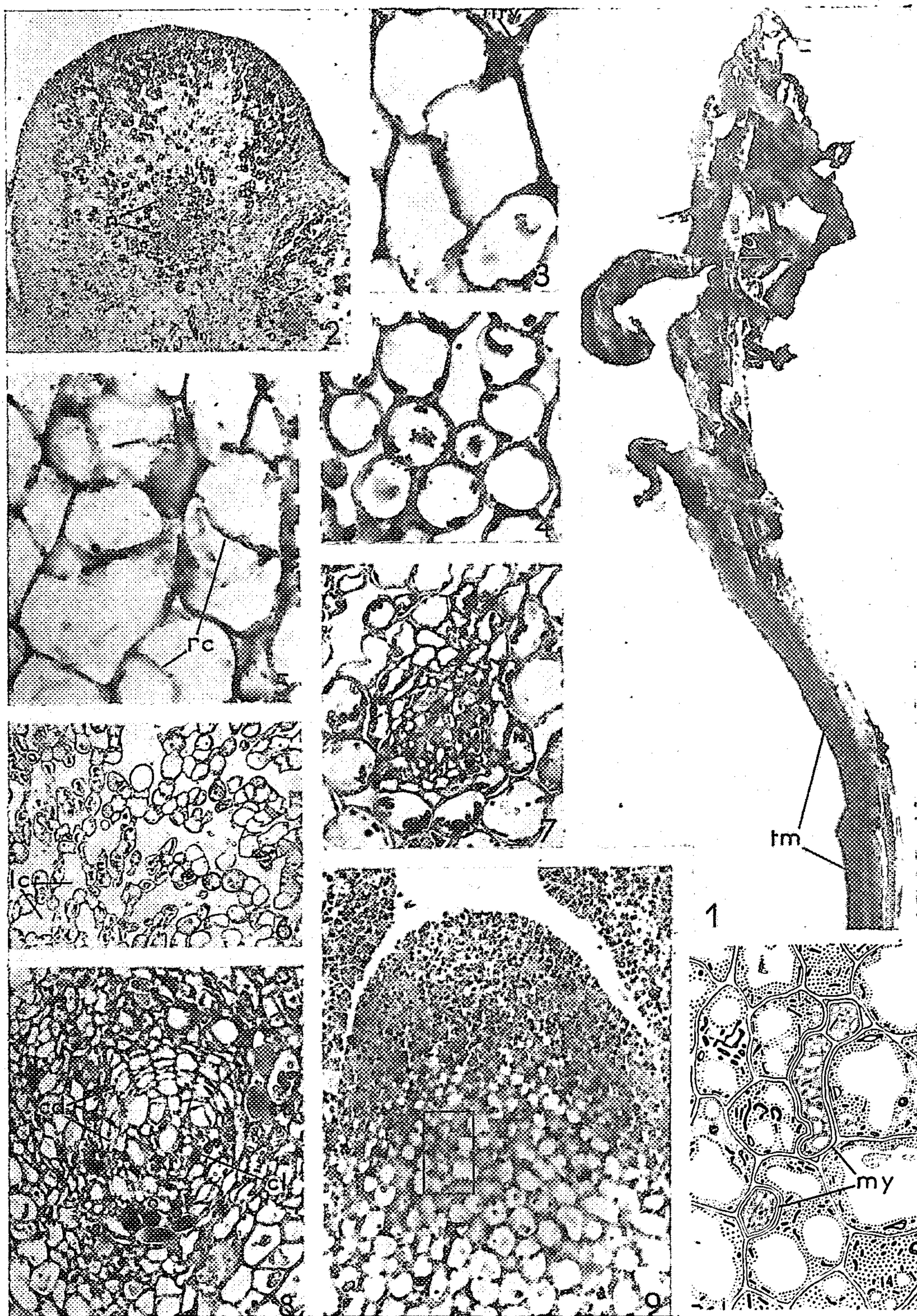
Le parasite, intercellulaire, envahit d'abord le parenchyme cortical, traverse la zone des faisceaux et se répand plus tard dans la moelle, en s'insinuant le long des méats (*fig.* 10). Les tissus s'hypertrophient fortement dès le premier contact avec les hyphes parasitaires. Dans le parenchyme cortical les cellules augmentent de taille, ce qui provoque la disparition presque totale des méats (*fig.* 3).

La comparaison avec des tissus normaux montre que le diamètre des cellules hypertrophiées (*fig.* 3) devient deux ou trois fois plus fort que celui des cellules normales (*fig.* 4). Des recloisonnements orientés en tous sens se produisent successivement au sein du tissu hypertrophié (*fig.* 5). Les éléments issus de ces divisions s'accroissent et s'hypertrophient à leur tour. Ils construisent des files cellulaires sinueuses qui disloquent et délaminent le parenchyme primitif et créent de vastes lacunes, en se poussant vers l'extérieur. Ainsi naissent de grosses tumeurs, qui épaississent la tige (*fig.* 2 et 6).

Des nodules dispersés, formés de petites cellules qui se divisent activement, apparaissent dans la masse du parenchyme tumoral (*fig.* 2 et 7). Ils édifient bientôt autour d'eux une auréole d'éléments nouveaux, qui grossissent et s'ajoutent à ceux du parenchyme. Plus tard, à l'intérieur de quelques nodules, il se différencie parfois quelques trachéides (*fig.* 8); certaines cellules s'élargissent et s'allongent dans le sens de la longueur du rameau et s'ornent de lignifications de type rayé (*fig.* 8 cl). Il subsiste autour d'elles une couche concentrique de cellules non différenciées qui continuent à se diviser en produisant de nouveaux éléments vers l'intérieur et vers l'extérieur (*fig.* 8 cd). De petits faisceaux rudimentaires se constituent ainsi, dispersés au sein du parenchyme tumoral.

Le parasite ne paraît pas se répandre dans la zone des faisceaux qu'il traverse toutefois (vraisemblablement au niveau des rayons médullaires) pour atteindre la moelle. Les modifications structurales observées dans ce tissu sont moins évidentes que dans l'écorce; elles sont localisées aux territoires envahis directement par les hyphes du Champignon. Certaines cellules s'allongent, s'élargissent quelque peu et montrent parfois des recloisonnements, tandis que d'autres gardent à peu près leur état normal. Le tissu infesté prend ainsi un aspect irrégulier par rapport au tissu sain. Au droit des zones les plus déformées les faisceaux cribro-vasculaires sont repoussés vers l'extérieur, ce qui déforme le contour de l'anneau vasculaire. Les vaisseaux deviennent de forme et de taille irrégulières; ils sont souvent dilatés par rapport à ceux des organes sains.

Des coupes longitudinales pratiquées dans le point végétatif (*fig.* 9 et 10) montrent que le mycélium se répand jusqu'à la zone de différenciation des cellules de la moelle.


2
3
4
rc
7
lc
6
tm
1
cd
cl
8
9
my

Ces anomalies structurales sont accompagnées par d'importantes modifications cytologiques que nous décrirons ultérieurement.

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Jeune rameau atteint par la cloque, fortement hypertrophié de la base jusqu'au sommet. tm, tumeurs.

Fig. 2 à 10. — Regaud-hématoxyline.

Fig. 2. — Grosse tumeur, vue en coupe transversale, montrant à l'intérieur un tissu lacuneux, renfermant quelques nodules (n). (G × 30.)

Fig. 3. — Cellules du parenchyme cortical hypertrophiées; un filament mycélien (my), coupé transversalement, est visible en haut. (G × 600.)

Fig. 4. — Cellules de parenchyme cortical sain. (G × 600.)

Fig. 5. — Cellules de parenchyme cortical infesté, hypertrophiées et en voie de recloisonnement (rc). (G × 600.)

Fig. 6. — Parenchyme tumoral, riche en lacunes (lc), dans une tumeur âgée. (G × 100.)

Fig. 7. — Jeune nodule peu différencié. (G × 370.)

Fig. 8. — Nodule plus différencié. (G × 370.)

Fig. 9. — Coupe longitudinale pratiquée au niveau d'un point végétatif de jeune rameau infesté; le petit rectangle indique la zone représentée dans la figure 10. (G × 370.)

Fig. 10. — Propagation du parasite (my) entre les plus jeunes cellules de la moelle qui possèdent encore un abondant chondriome, mais déjà quelques petits plastes. (G × 930.)

(1) *Beitr. Z. Morph. u. Phys. d. Pilze*, Bd 1, 1864, p. 46-47.
(2) *Sitz. d. k. Akad.*, Bd 77, Wien, 1878, p. 67-82.
(3) *Inaug. Diss. Univ. Freiburg i. B.*, 1892, p. 39.
(4) *Pringsh. Jahrb.*, Bd 24, 1892, p. 499-548.
(5) *Riv. Pat. Vég.*, 3, 1894, p. 245-301.
(6) *Le Botaniste*, 18e série, 1927, p. 1-147.

(*Laboratoire de Botanique de l'École Normale Supérieure.*)

PHYSIOLOGIE COMPARÉE. — *Étude des protéines sériques de* Labrus bergylta *par électrophorèse de zone sur papier, gélose et gel d'amidon.* Note de M. **Jean Fine** et Mme **Andrée Drilhon**, présentée par M. René Dujarric de la Rivière.

La difficulté de séparation des protéines sériques chez les poissons par les méthodes électrophorétiques usuelles incite à avoir recours à l'électrophorèse de zone en gels de gélose ou d'amidon. Ces techniques présentent l'avantage de scinder les composants plasmatiques en un nombre beaucoup plus grand de fractions et de réaliser, grâce à la transparence des supports, des réactions histochimiques de caractérisation.

Nos recherches antérieures ont mis en évidence les difficultés de l'étude électrophorétique des sérums de poissons. Nous apportons dans cette Note les résultats obtenus sur une même espèce, le *Labrus bergylta* en utilisant parallèlement trois supports de pouvoirs résolutifs différents : le papier, la gélose et le gel d'amidon.

Les réactions histochimiques pratiquées après électrophorèse en gélose,

nous ont permis de préciser la nature du pigment sérique de cette espèce.

Les techniques que nous avons utilisées sont : électrophorèse sur papier, technique de Grassmann et Hannig [1], en gélose : technique Grabar et Williams [2], en gel d'amidon celle de Smithies [3] modifiée [4].

Les colorations utilisées sont, pour les lipoprotéines : la technique de Swahn [5]; pour les glycoprotéines : la technique de Koiw et Gronvall [6]; en gélose : les techniques d'Uriel et Grabar [7].

Résultats. — *Protéines*. — Le dosage des protéines totales dans les différents échantillons de sérum était en moyenne de 46 g 3 ‰ chez les femelles (novembre-immatures).

Électrophorèse sur papier (appareil Elphor, tampon véronal-véronal sodé à pH 8,6, $\mu = 0,1$, durée 16 h). — On peut distinguer (voir *fig.*) comparativement à un sérum humain, une faible bande d'albumine plus importante chez les femelles que chez les mâles, puis une fraction de globulines α parfois dissociée en deux composants, enfin une fraction de globulines β à laquelle se trouve accolée une traînée migrant plus rapidement que les γ-globulines humaines.

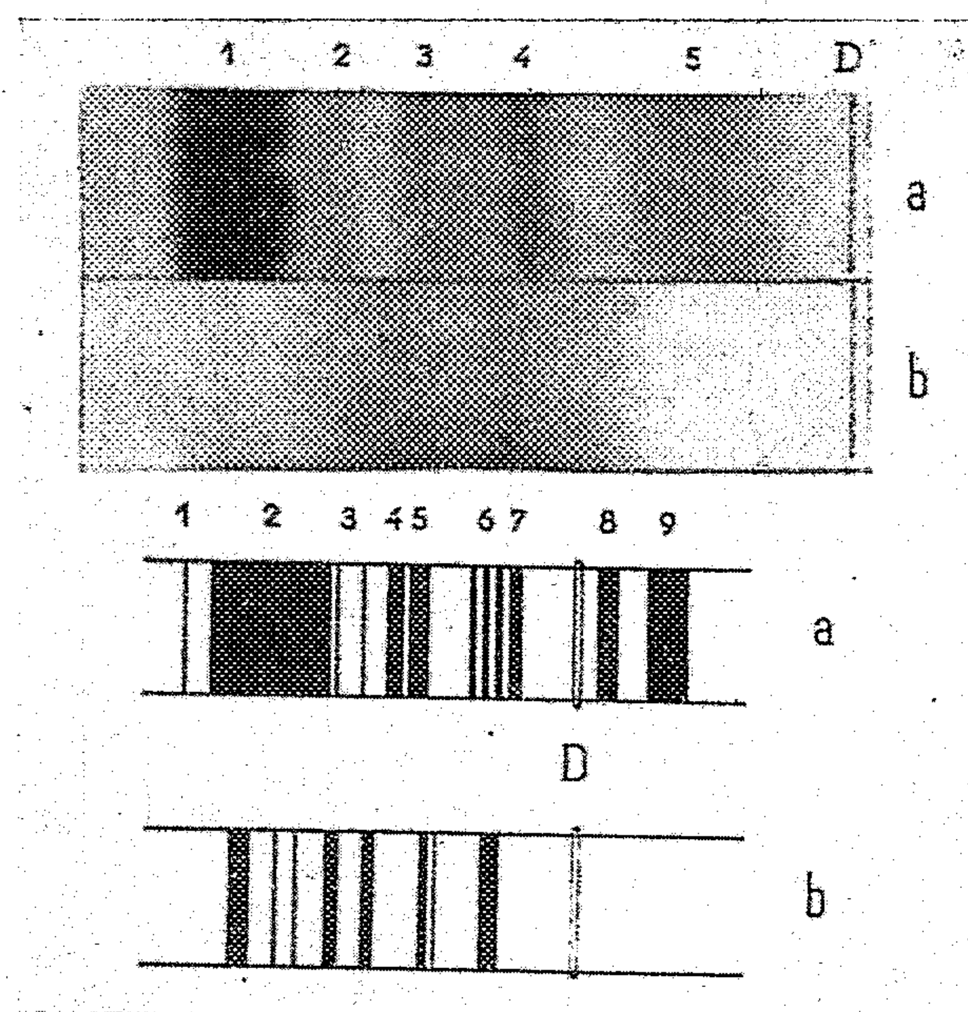
Électrophorèse en gélose (tampon véronal à pH 8,2, $\mu = 0,025$, 4 V/cm pendant 4 à 5 h, gel de gélose à 1,5 %). — Les protéines se séparent essentiellement en deux fractions très importantes, les globulines α et les globulines β.

L'albumine, par contre, ne représente qu'une fraction mal délimitée et de très faible intensité.

Électrophorèse en gel d'amidon (tampon borate à pH 8,2, 7 V/cm pendant 6 h, gel d'amidon à 15 %). — Le pouvoir de séparation du gel d'amidon est infiniment plus élevé que le papier ou la gélose. Rappelons que, dans le sérum humain, cette technique permet de dénombrer de 9 à 14 fractions suivant les sérums. Dans le sérum de Labre, on peut mettre en évidence quatre fractions principales et quatre fractions quantitativement moins importantes (voir *fig.*).

La comparaison avec les fractions dénombrées dans le sérum humain est difficile à établir, cependant on peut constater que la fraction de plus grande mobilité migre comme l'albumine humaine quoique infiniment moins importante que celle-ci. Cette constatation rejoint les observations faites sur papier et en gélose. Une deuxième fraction, les γ-globulines, fait complètement défaut dans ce support. En effet, la coloration à l'Amidoschwarz ne révèle aucune fraction du côté cathodique du dépôt de sérum, alors que dans le sérum humain on remarque les deux fractions de γ-globulines. Pour les autres fractions, une correspond à la bande des β-globulines et une aux globulines α^2 lentes, les quatre fractions supplémentaires apparaissent sous forme de fines bandes et ne peuvent être identifiées.

LIPOPROTÉINES. — Si les lipoprotéines du Labre sont très mal mises en évidence après électrophorèse sur papier et coloration au noir Cérol B, l'électrophorèse en gélose montre nettement deux fractions soudanophiles correspondant au point de vue mobilité, comme chez l'Homme, à une lipo-albumine et à une α-lipoprotéine. Cette dernière est de beaucoup la fraction lipoprotéique la plus importante.



En haut : *a*. Electrophorèse sur papier d'un sérum humain.
b. Sérum de *Labrus bergylta* femelle : 1, albumine; 2, α_1; 3, α^2; 4, β et 5, γ-globulines.
Noter dans le sérum de Labre la fraction albumine extrêmement faible.

En bas : *a*. Schéma d'électrophorèse en gel d'amidon de sérum humain. 1, préalbumine; 2, albumines; 3, post-albumines; 4, α_2 rapides; 5, β-globulines; 6, bandes α et β; 7, α_2 lentes; 8 et 9, globulines.
b. Schéma d'électrophorèse en gel d'amidon de sérum de *Labrus bergylta* femelle.
D, dépôt du sérum.

Constituants sériques donnant une réaction P. A. S. positive. — Les glycoprotéines sériques se répartissent à peu près également entre les α et les β-globulines que se soit sur papier ou en gélose. Sur papier, une légère bande de mobilité albumine donne également une réaction P. A. S. positive.

Pigments. — Ces pigments, voisins des chromoprotéines et donnant une fluorescence rouge en ultraviolet ([8]), ([9]) montrent une zone fluorescente au niveau des β-globulines après électrophorèse sur papier.

L'électrophorèse en gélose permet de séparer le pigment du côté cathodique du point de départ, c'est-à-dire au niveau des β-globulines. Ce pigment conserve sa coloration verte dans le milieu gélosé.

La microdétection colorimétrique du cuivre liée aux protéines par la réaction au bleu d'alizarine sulfité en acide acétique concentré permet de localiser la céruléoplasmine (α-globuline cuivrique) dans le sérum humain ([10]). Dans le sérum de *Labrus bergylta* cette réaction est négative dans la zone des β-globulines où est situé le pigment. Par contre, elle est positive dans la zone des α-globulines. Ainsi, le sérum de cette espèce contiendrait une protéine cuivrique analogue à la céruléoplasmine et parfaitement distincte du pigment.

([1]) W. Grassmann et K. Hannig, *Hoppe Seyler's Ztschr. f. physiol. Chem.*, 290, 1952, p. 1.
([2]) P. Grabar et C. A. Jr. Williams, *Biochim. Biophys. Acta*, 10, 1953, p. 193.
([3]) O. Smithies, *Biochem. J.*, 61, 1955, p. 629.
([4]) J. M. Fine, E. Waszczenko, J. Loeb et J. Moullec, *Revue d'hématologie*, 12, 1957, p. 698.
([5]) B. Swahn, *Scand. J. Clin. Lab. Inv.*, suppl. 9-1.
([6]) E. Koiw et A. Gronvall, *Scand. J. Clin. Lab. Inv.*, 4, 1952, p. 244.
([7]) J. Uriel et P. Grabar, *Ann. Inst. Pasteur*, 90, 1956, p. 427.
([8]) J. Roche, *Arch. Phys. Biol.*, 10, 1933, p. 2.
([9]) M. Fontaine, *C. R. Soc. Biol.*, 117, 1934, p. 420.
([10]) J. Uriel, H. Gotz et P. Grabar, *Schweitz. Med. Wschr.*, 87, 1957, p. 431.

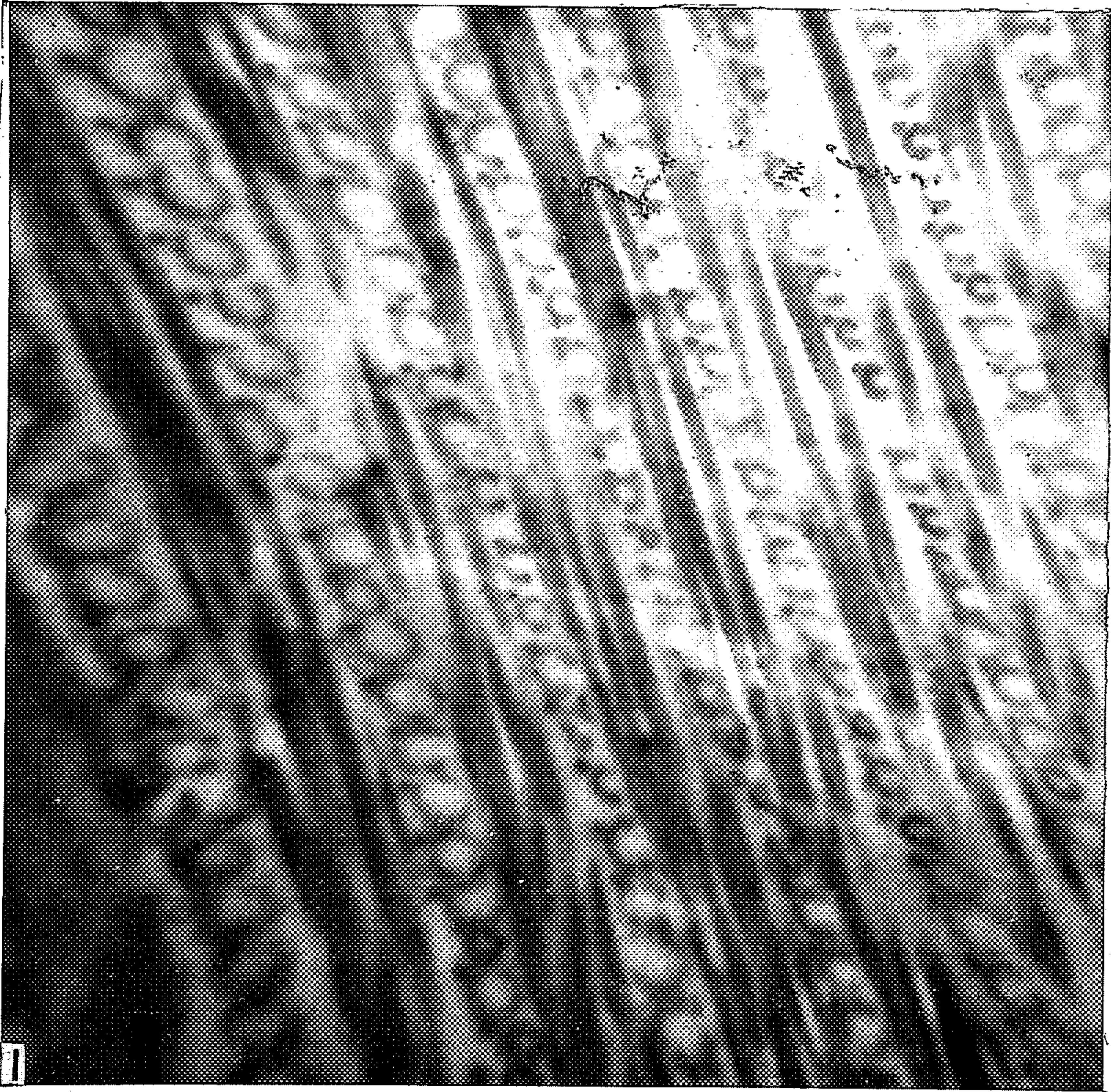
PROTISTOLOGIE. — *Origine infraciliaire des fibres squelettiques de certains Infusoires astomes et présence d'un ergastoplasme chez ces Ciliés.* Note de M. **Pierre de Puytorac**, présentée par M. Louis Fage.

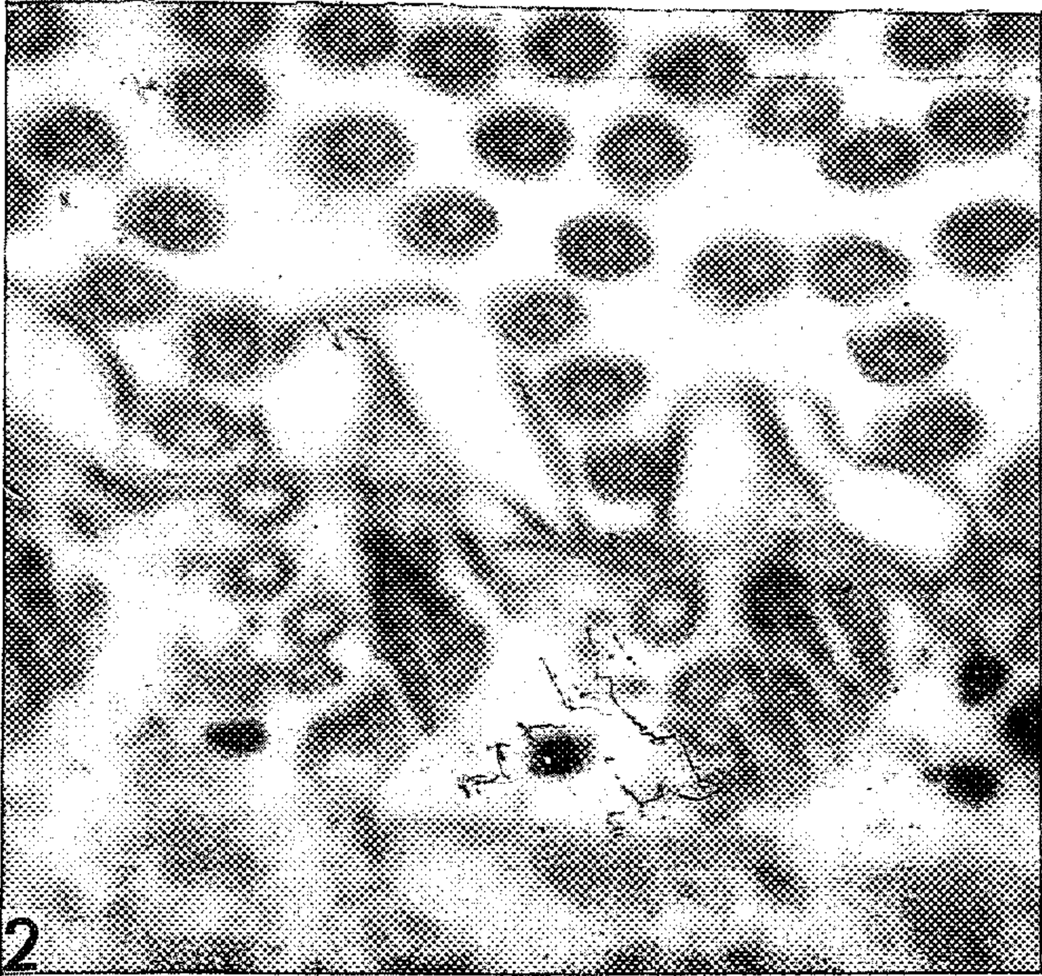
Les Ciliés astomes de la sous-famille des *Radiophryinæ*, appartenant au genre *Metaradiophrya*, sont munis sur l'une des deux faces principales, d'un appareil fixateur, formé d'une hampe, au moins, portant un crochet articulé et d'un système dit « de soutien », constitué par de puissantes fibres protéiques (de Puytorac, 1951), en nombre déterminé, fixe suivant les espèces. Chaque fibre, insérée au niveau de l'appareil fixateur, longeant régulièrement, dans l'ectoplasme, la droite d'une cinétie, s'effile progressivement vers la partie postérieure de la cellule.

Un examen attentif, en contraste de phase, montre qu'en réalité, chacune des fibres ainsi considérée, est réalisée par l'assemblage de deux éléments de structure différente, se faisant suite et se raccordant, comme en biseau, en un point du parcours de la fibre, un élément postérieur relayant alors, dans sa course, l'élément antérieur qu'il prolonge exactement.

L'emploi du microscope électronique ([1]), chez *M. gigas* de Puyt. et *M. lumbrici* Duj., confirme cette dualité (comparer à ce sujet, les figures 2 et 3, *pl.* I) et précise la structure et l'origine de deux éléments constitutifs fondamentaux.

PLANCHE I.





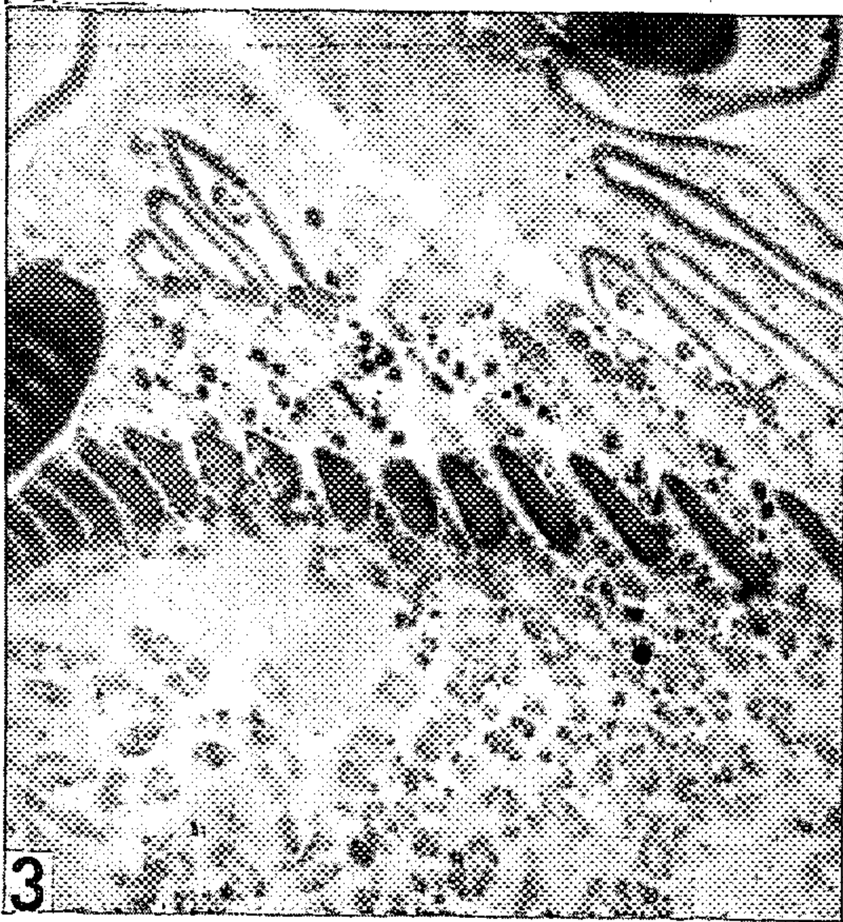
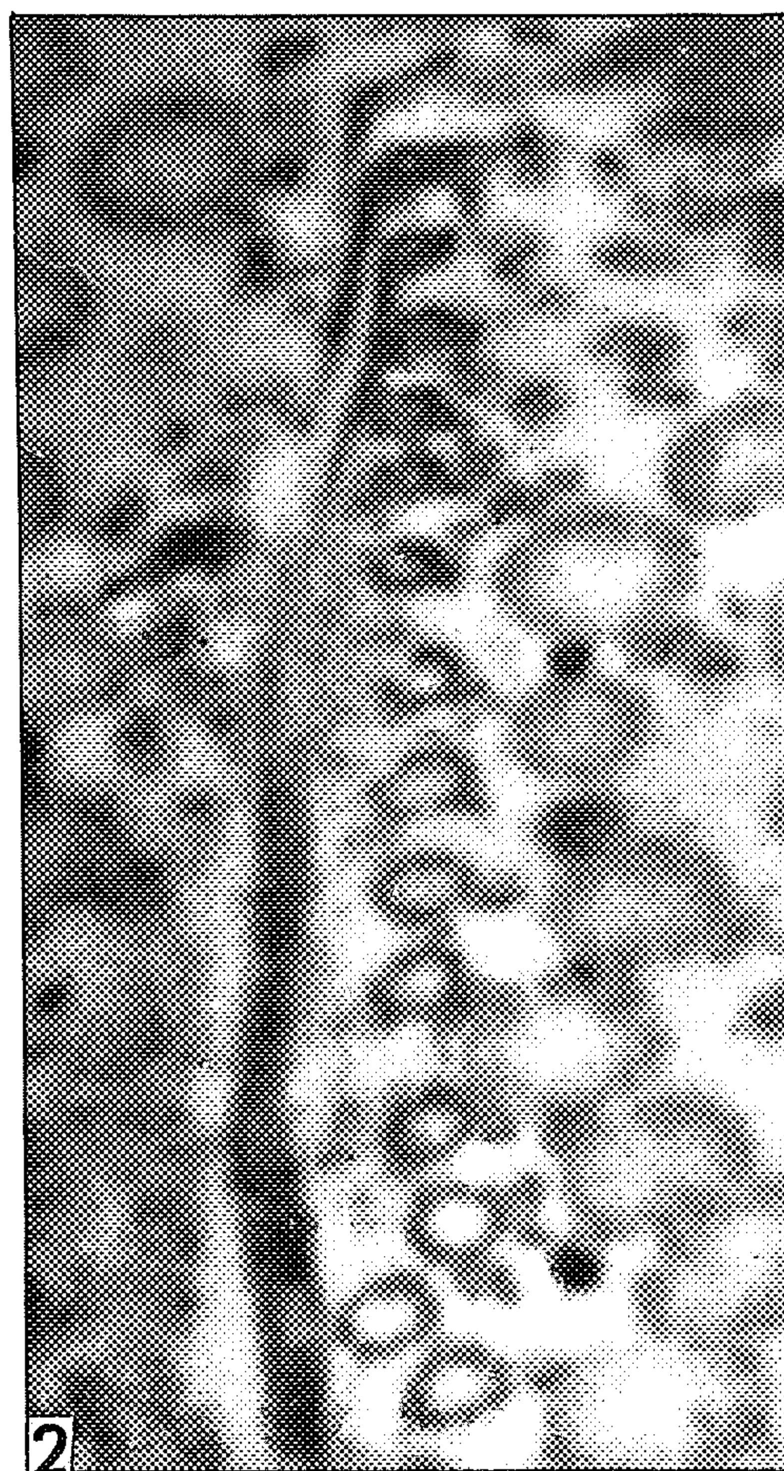


PLANCHE II.







La partie terminale (ou postérieure) des fibres apparaît comme un faisceau constitué par 7 à 15 fibrilles longitudinales, disposées en deux ou plusieurs plans, non parallèles entre eux (*fig.* 2, *pl.* I), ce qui indique une torsion de la fibre autour de son grand axe et donne à l'aspect général la structure spiralée que nous avions déjà reconnue (de Puytorac, 1951-1954). Les fibrilles de section transversale à peu près circulaire, d'un diamètre moyen d'environ 500 Å, ne nous ont pas montré, le plus souvent, de structure périodique. Cependant, dans quelques cas, une striation nette, marquée par une alternance régulière de lignes sombres et de disques clairs, a été notée, la période étant de l'ordre de 500 Å.

EXPLICATION DES PLANCHES.

Planche I.

Fig. 1. — Coupe tangentielle de la paroi dorsale de *Metaradiophrya gigas*, montrant les parties postérieures (ou terminales) de sept fibres squelettiques longeant, chacune respectivement, les cinéties. Chaque fibre, tordue selon son grand axe, est un faisceau de fibrilles élémentaires. (G × 40 000.)

Fig. 2. — Coupe légèrement oblique de la paroi dorsale de *Metaradiophrya gigas*, montrant les paquets de fibrilles à la droite des cinéties; la disposition en plusieurs plans, non parallèles entre eux, des fibrilles; la disparition des fibres ciliaires axiales dans les tubes formés par la pénétration dans le cytoplasme des fibrilles ciliaires périphériques, sous la pellicule. (G × 40 000.)

Fig. 3. — Portions antérieures de 17 fibres chez *M. gigas*, au niveau de l'appareil fixateur, coupé en haut et à droite de la figure (crochet) et au milieu, à gauche (hampe). Chaque fibre se présente, là, comme un ensemble continu, uniforme. (G × 24 000.)

Planche II.

Fig. 1. — Coupe oblique de la paroi dorsale de *Metaradiophrya gigas*, montrant, à droite, une fibre située le long d'une bande infraciliaire, et à gauche, les points de départ de plusieurs fibrilles, à partir des tubes cinétosomiens. (G × 40 000.)

Fig. 2. — Origine de quatre fibrilles élémentaires à partir de la zone profonde de quatre tubes cinétosomiens. (G × 40 000.)

Fig. 3. — Portion d'un groupe de lames ergastoplasmiques, montrant plusieurs « feuillets » empilés. En bas, à droite, une disposition concentrique. (G × 50 000.)

Chaque fibrille est issue de la partie profonde, rétrécie en cupule, d'un tube cinétosomien (*fig.* 1, 2, *pl.* II), dont la paroi est formée, essentiellement, des neuf paires de fibrilles périphériques des cils. Ainsi, par sa constitution et par son origine, chaque fibre squelettique de *Metaradiophrya*, dans sa portion terminale, n'est donc autre chose que le cinétodesme, tel qu'il nous est connu par les observations de Metz, de Pitelka et de Westphall (1953-1954) sur *Paramecium* et *Tetrahymena*, ceci confirmant entièrement l'hypothèse que nous avions avancée sur la véritable nature des fibres [2].

Nous décrirons ailleurs la structure de la partie antérieure des fibres (*fig.* 3, *pl.* I), en montrant que cette portion, aussi, résulte de la juxta-

position et de la coalescence d'éléments distincts d'origine infraciliaire.

Nous nous arrêterons, cependant, à signaler, ici, en outre, la présence chez ces Ciliés, d'un ergastoplasme. Si cet organite cellulaire, en effet, a été reconnu, jusqu'alors, parmi les Protozoaires, chez certaines espèces de Flagellés (Hovasse et Joyon, 1957) ou de Grégarines (P.-P. Grassé et Théodorides, 1958), il ne paraît pas, par contre, avoir été retrouvé chez les Ciliés, où seule a été constaté l'existence de structures lacunaires, à parois lisses, correspondant au réticulum endoplasmique de Porter et Palade (Noirot-Timothée, 1958; Fauré-Frémiet et Rouiller, 1958). Or, chez tous les *Metaradiophrya* que nous avons examinés, la présence, dans le cytoplasme, de profils empilés, en doubles membranes, à parois granuleuses, les deux faces externes étant saupoudrés de grains de Palade extrêmement denses, accolés, est constante. Les groupes de lames ergastoplasmiques sont constitués d'un nombre variable d'éléments (jusqu'à 7 ou 8) disposés parallèlement entre eux, à des distances également variables suivant les groupes. Ils donnent, en coupe, des profils droits, coudés ou même des dispositions concentriques (*fig.* 3, *pl.* II). Les cavités ergastoplasmiques sont très aplaties ou quelque peu dilatées. Les groupes de lames sont proches du macronucleus et ils sont, dans l'ensemble, orientés parallèlement à sa surface. Certaines structures évoqueraient, enfin, les systèmes dits en « lamelles périodiques ».

Fauré-Frémiet et Rouiller (1958) ayant examiné plus de 30 espèces de Ciliés, sans jamais observer d'ergastoplasme, on peut se demander si la présence de ce constituant cellulaire, qui parait lié avec un métabolisme anabolique intense, ne serait pas, chez nos Ciliés, en relation avec leur physiologie particulière, en rapport elle-même avec leur vie endocommensale.

(1) Trüb-Taüber KM 4.

(2) On est ainsi conduit à supposer que les fibres représentent, peut-être, des cinétodesmes hypertrophiés, ayant acquis un développement extraordinaire (de Puytorac, 1955).

(*Laboratoire de Zoologie de Clermont-Ferrand.*)

BIOLOGIE. — *Développement post-embryonnaire des gonades et de la glande androgène chez le Crustacé Amphipode* Orchestia cavimana *Heller*. Note de MM. **André Veillet** et **François Graf**, présentée par M. Louis Fage.

Des expériences d'ablation et d'implantation de glandes androgènes chez le Crustacé Amphipode *Orchestia gammarella* Pallas ont permis à Mme Charniaux-Cotton (1), (2) de démontrer que la glande androgène est responsable du développement des caractères sexuels externes et l'ont conduite, de plus, à émettre l'hypothèse qu'elle détermine le sexe de la

gonade. Cependant, ces expériences ayant été effectuées sur des adultes ou sur des individus jeunes mais sexuellement différenciés, rien ne prouve qu'au cours du développement la glande androgène soit responsable du sexe de la gonade mâle. Nous nous sommes demandés à quel moment apparaît la glande androgène et nous avons étudié le développement post-embryonnaire des gonades et de leurs annexes chez une espèce voisine, *Orchestia cavimana.* Cette espèce, commune dans les environs de Nancy [3], est caractérisée par la présence de gonades intersexuées chez les mâles [4].

Chez les mâles adultes d'*Orchestia cavimana,* le testicule se prolonge en effet vers l'avant par une ampoule ovarienne renfermant quelques ovocytes. Cette ampoule ovarienne occupe les 2e et 3e segments thoraciques; le testicule lui fait suite dans les 4e et 5e segments et il se prolonge par une vésicule séminale dans les 6e et 7e segments. Le canal déférent gagne la face ventrale de l'animal au milieu du 7e segment. Les deux glandes androgènes occupent la même position que chez *Orchestia gammarella* mais elles sont environ trois fois plus petites.

Chez la femelle adulte, l'ovaire s'étend du 2e au 7e segment thoracique; l'oviducte rejoint l'ovaire au milieu du 5e segment.

A la sortie du marsupium, tous les individus ont des tractus génitaux morphologiquement identiques. Les gonies s'étendent du 2e au 5e segment et ont l'aspect typique d'ovogonies. Cependant, celles de la région antérieure (segments 2 et 3) sont plus développées. Le tractus génital paraît absent dans les segments 6 et 7. Au milieu du 7e segment, tous les individus présentent une ébauche de spermiducte à la base de laquelle se trouve un amas mésenchymateux renfermant les cellules initiales de la glande androgène. Les noyaux de ces cellules sont identiques aux noyaux d'une glande d'adulte. L'étude des coupes histologiques montre que les cellules du futur spermiducte doivent émigrer à partir de l'amas mésenchymateux ventral vers la région postérieure de la zone germinale dorsale. Chez un certain nombre d'individus, nous avons observé les ébauches des oviductes vers le milieu du 5e segment. Il semble que ces ébauches soient présentes chez tous les individus mais leur recherche est délicate car ces ébauches, longeant le septum transverse dorsal, se confondent avec ce septum. Alors que le spermiducte se différencie de la face ventrale vers la région dorsale de l'animal, l'oviducte part de la région germinale dorsale pour se diriger vers la face ventrale. Ainsi, à la sortie du marsupium (intermue 0), l'appareil génital est typiquement hermaphrodite.

Pendant l'intermue 1, la structure hermaphrodite se maintient et les gonies évoluent dans le sens ovogonies chez tous les individus.

Pendant l'intermue 2, chez certains individus, les spermiductes et les glandes androgènes se développent : ces individus évoluent en mâles.

Cependant, les gonies conservent toujours l'aspect d'ovogonies. Chez les autres individus, les oviductes gagnent la face ventrale, les ébauches des spermiductes et des glandes androgènes régressent : ces individus évoluent en femelles.

Pendant l'intermue 3, chez les mâles, les spermiductes et les glandes androgènes se développent; les gonies des segments 2 et 3 continuent leur croissance dans le sens ovogonies, alors que celles des segments 4 et 5 s'orientent dans le sens spermatogonies. Chez les femelles, les ovogonies et les oviductes se développent tandis que les spermiductes régressent de plus en plus.

Pendant l'intermue 4, chez les mâles, les testicules s'organisent dans les segments 4 et 5, de l'arrière vers l'avant; un cordon cellulaire unit le spermiducte à la région postérieure du testicule dans les segments 6 et 7. Les spermiductes gagnent la face ventrale et les apophyses génitales s'ébauchent. Chez les femelles, le spermiducte a presque complètement disparu.

Pendant l'intermue 5, on observe chez les mâles des spermatocytes et, chez quelques individus, des apophyses génitales bien formées. Chez les femelles, les oostégites apparaissent sous forme de petits bourgeons. C'est donc pendant l'intermue 5 que les caractères sexuels externes se différencient.

Pendant l'intermue 6, les gonades acquièrent, dans les deux sexes, la structure adulte. Chez les mâles, le cordon cellulaire des segments 6 et 7 s'est creusé d'une cavité : la vésicule séminale; des spermatides apparaissent dans les testicules. Chez les femelles, les ovaires progressent vers la région postérieure (6e et 7e segments).

Les spermiductes ne disparaissent chez les femelles que pendant la 8e intermue.

En résumé, à la sortie du marsupium, les *Orchestia cavimana* des deux sexes possèdent des gonades femelles, des ébauches de glandes androgènes et de spermiductes et très probablement des ébauches d'oviductes. Ainsi, tous les individus appartiennent au sexe femelle par leurs gonades et en même temps au sexe mâle par leurs glandes androgènes et leurs spermiductes : ils sont hermaphrodites. Les glandes et les spermiductes n'évoluent que chez les mâles, le développement de la glande androgène s'accompagnant du remplacement de l'ovogenèse par une spermatogenèse dans les segments 4 et 5 seulement. Mme Balesdent et André Veillet [5] ont d'ailleurs montré que la persistance de l'ovogenèse dans les segments 2 et 3 résultait probablement d'une sécrétion insuffisante d'hormone mâle par la glande androgène. Quant au développement de la glande androgène chez le mâle et à sa régression chez la femelle, il est logique de supposer qu'ils sont sous la dépendance du sexe génétique.

L'étude du développement post-embryonnaire nous montre donc que chez *Orchestia cavimana* les ébauches de glandes androgènes existent dans les deux sexes et qu'elles sont présentes avant que les caractères sexuels ou externes apparaissent. Il est donc légitime d'admettre, comme l'a fait Mme Charniaux-Cotton (²) que la glande androgène est « normalement responsable de la différenciation de la gonade et des cellules germinales au cours du développement post-embryonnaire des mâles ».

(¹) *Comptes rendus*, 239, 1954 *b*, p. 780.
(²) *Ann. Sc. nat. Zool.*, 11e série, 1957.
(³) R. Lienhart, *C. R. Soc. Biol.*, 75, 1913, p. 603.
(⁴) O. Nebeski, *Arb. Zool. Inst. Univ. Wien, Zool. Stat. Triest*, 3, 1880, p. 24-31.
(⁵) *Bull. Soc. Sci Nancy*, mars 1958, p. 28.

A 15 h 30 l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 15 h 55 m.

R. C.

ERRATA.

(*Comptes rendus* du 14 avril 1958.)

Note présentée le même jour, de MM. *Jean Trompette* et *Georges Rasigni*, Étude de la vitesse d'oxydation du thallium en couches minces par une méthode optique :

Page 2247, 7e ligne, *au lieu de* Dans un premier stade, la vitesse d'oxydation décroît à mesure que l'épaisseur d'oxyde augmente pour diminuer de nouveau, *lire* Dans un premier stade la vitesse d'oxydation décroît à mesure que l'épaisseur augmente, puis la vitesse augmente pour diminuer à nouveau.

Page 2247, 15e ligne, *au lieu de* (de 2 à 3/3000), *lire* (2 à 3/1000).



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 9 JUIN 1958.

PRÉSIDENCE DE M. PAUL MONTEL.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la teneur en bore de la graine des caféiers.* Note de MM. **Gabriel Bertrand** et **Lazare Silberstein.**

L'analyse de près d'une trentaine d'échantillons de graines de caféiers provenant de douze espèces, sauvages ou cultivées en diverses régions du Globe, a permis d'y doser par kilogramme de poids sec de 8 à 45 mg, soit une moyenne de 19 mg de manganèse (1) et de 9 à 141 mg, soit en moyenne de 41 mg de rubidium (2).

Désignation des cafés.	Cendres (g %).	Bore (mg/kg).
Série A. — *Cafés à caféine.*		
Coffea arabica L., de la Nouvelle-Calédonie	4,11	10,5
» » dit de plaine (Bourail) *id.*	3,46	10,5
» » de Ponembout	3,99	13,5
» » de Tahiti	4,31	10,5
» » de l'Abyssinie	3,77	7,8
» » dit de Ceylan, des Indes françaises	4,21	31.6
» » dit de Ceylan (Bourail) Nouvelle-Calédonie	3,86	32,1
» » du Tonkin	3,68	6,6
» » de la Grande Comore	4,31	10,7
» » du Brésil	3,00	10,7
» » (variété petit moka) de la Guadeloupe	3,92	10,6
» » (de Timbi), Guinée française	4,56	7,9
Coffea canephora Pierre (du Kouilon), Congo français	4,02	13,2
» *liberica* Hiern, de Java	4,12	10,6
» » du Congo	3,81	10,6
» » de La Réunion	3,81	12,9
» » de Madagascar	3,53	16,0
» *stenophylla* Don, de la Guinée française	3,89	7,9
» *congensis* Froehn, du Congo français	3,82	10,6

Série B. — *Cafés pauvres en caféine.*

Coffea mauritiana Lamk., de La Réunion	2,83	10,5
» *laurina* (hybride de *mauritiana* et de *liberica?*), de La Réunion	3,40	8,0
Coffea id., de la Nouvelle-Calédonie	3,70	13,2

Série C. — *Cafés sans caféine.*

Coffea Humblotiana H. Baillon, de la Grande Comore	3,25	9,5
» » autre échantillon	2,79	9,4
» *Bertrandi* Aug. Chevalier ([4]), de Madagascar	1,90	13,2
» *Bonnieri* Dub., de Madagascar	3,15	10,5
» *Mogeneti* Dub. »	3,38	13,2
» *Galienii* Dub. »	3,86	7,8

L'influence des oligoéléments sur le développement des plantes et de leurs organes étant bien établie aujourd'hui, il nous a paru intéressant d'étendre la connaissance de la teneur des graines de café en d'autres oligoéléments que le manganèse et le rubidium, et nous avons appliqué à ces graines la méthode de dosage du bore qui nous a servie en d'autres circonstances ([3]).

Le tableau ci-joint contient les résultats que nous avons obtenus en opérant sur la même série d'échantillons de graines qui nous avaient servis pour le dosage du manganèse et pour celui du rubidium.

On voit que le bore existe dans toutes les graines de caféier analysées en proportions dosables, allant de 6,6 à 32,1 mg, soit en moyenne de 12,1 mg par kilogramme de graines séchées à l'étuve.

C'est une donnée qui ne saurait être négligée dans la production d'une graine destinée à l'alimentation humaine.

([1]) G. Bertrand et L. Silberstein, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1853.
([2]) G. Bertrand et D. Bertrand, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1684.
([3]) G. Bertrand et H. Agulhon, *Comptes rendus*, 157, 1913, p. 1433; *Bull. Soc. Chim.*, 15, 1914, p. 197; *Comptes rendus*, 158, 1914, p. 201; *Bull. Soc. Chim.*, 15, 1914, p. 292; G. Bertrand et L. Silberstein, *Comptes rendus*, 213, 1941, p. 221; *Ann. Inst. Past.*, 71, 1945, p. 440 et 445.
([4]) A. Chevalier, *Rev. Bot. Appl.*, 15, 1937, p. 824 et 18, 1938, p. 832.

CYTOLOGIE. — *Sur un mode d'incorporation des macromolécules par la cellule, visible au microscope électronique : la rhophéocytose.* Note (*) de MM. **Albert Policard** et **Marcel Bessis**.

Description d'un phénomène faisant intervenir : 1° l'adhérence de particules ou macromolécules à la membrane cellulaire; 2° l'invagination de cette partie de la membrane et la formation d'une vacuole; 3° la disparition de la membrane de cette vacuole entraînant la libération intracytoplasmique des particules ou macromolécules.

L'incorporation par le cytoplasme de macromolécules et de particules de même ordre de grandeur (situées entre 10 et 500 Å de diamètre) soulève d'importants problèmes de mécanisme. Les particules de cet ordre de grandeur ne sont pas, en effet, incorporées par la cellule par des processus faisant intervenir la « perméabilité » cellulaire. Elles ne sont

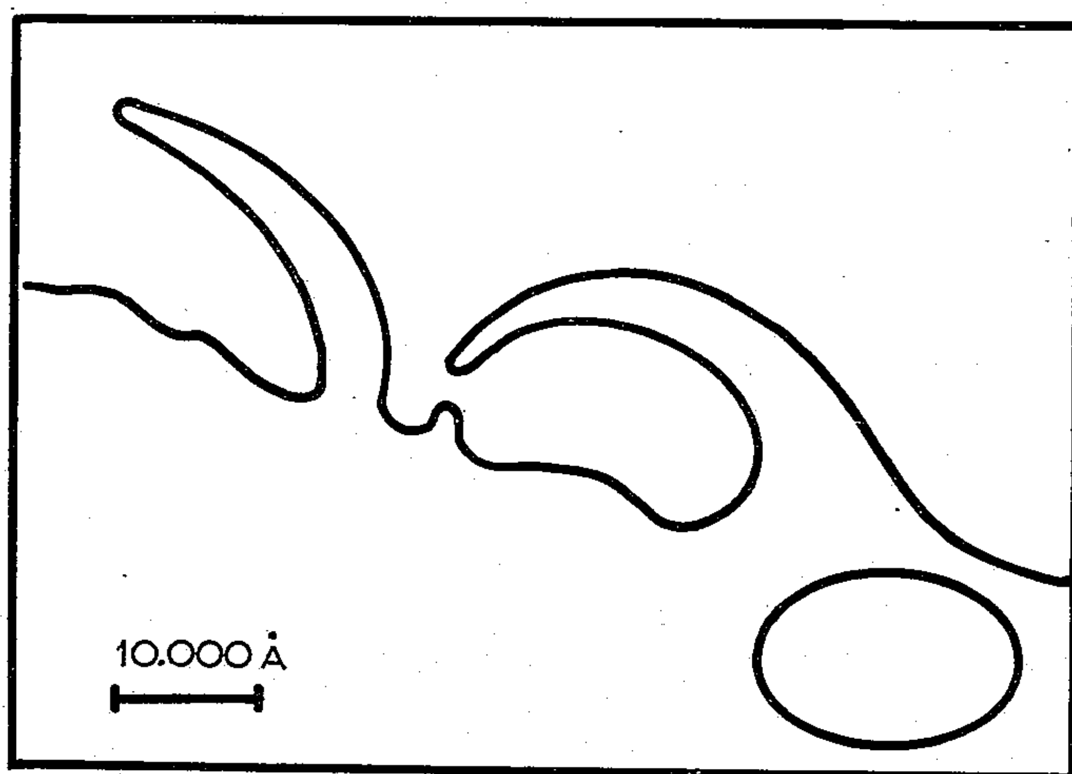


Fig. 1. — Schéma de la pinocytose. Coupe du bord cellulaire, montrant le rabattement d'un voile cytoplasmique.

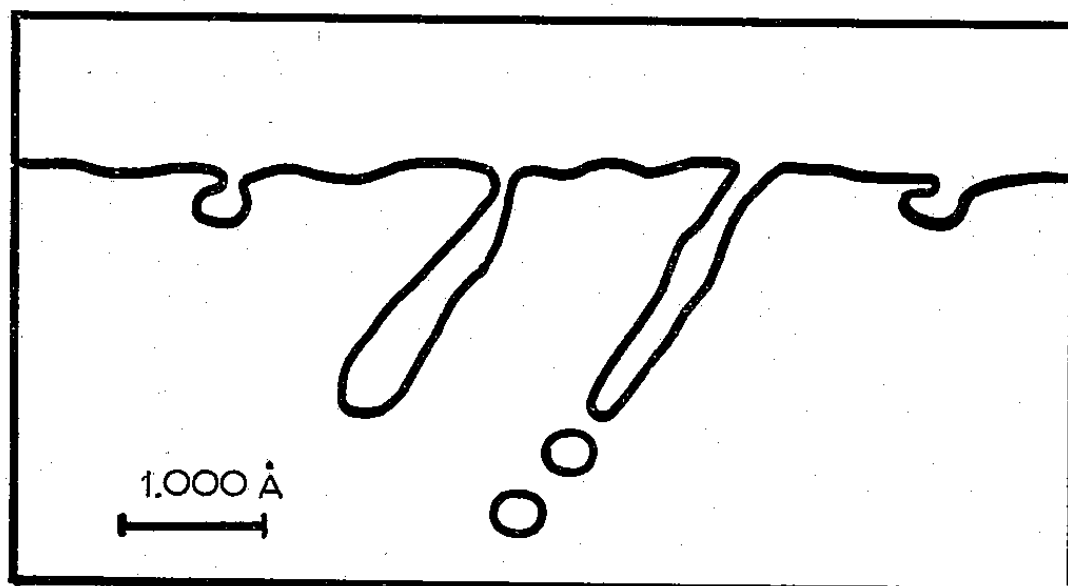


Fig. 2. — Schéma de la micropinocytose. Coupe du bord cellulaire vu à un plus fort grossissement, montrant la formation d'invaginations.

pas prises non plus par phagocytose. On peut, par contre, faire jouer un rôle important au mécanisme connu depuis 20 ans sous le nom de pinocytose [Lewis ([1])]. C'est un processus d'incorporation de gouttelettes liquides prises dans le milieu extérieur par le jeu du rabattement de voiles hyaloplasmiques. Le microscope électronique a montré l'existence d'un mécanisme identique à une échelle beaucoup plus petite; les gouttelettes liquides n'ont au plus que quelques centaines d'angströms de diamètre

et l'incorporation se fait, soit par rabattement d'expansions très petites, soit, plus souvent, par la fermeture de très petites invaginations [Palade ([2])]. Il semble évident que les molécules et macromolécules présentes dans le milieu puissent pénétrer dans le corps de la cellule par cette « *micro-pinocytose* ».

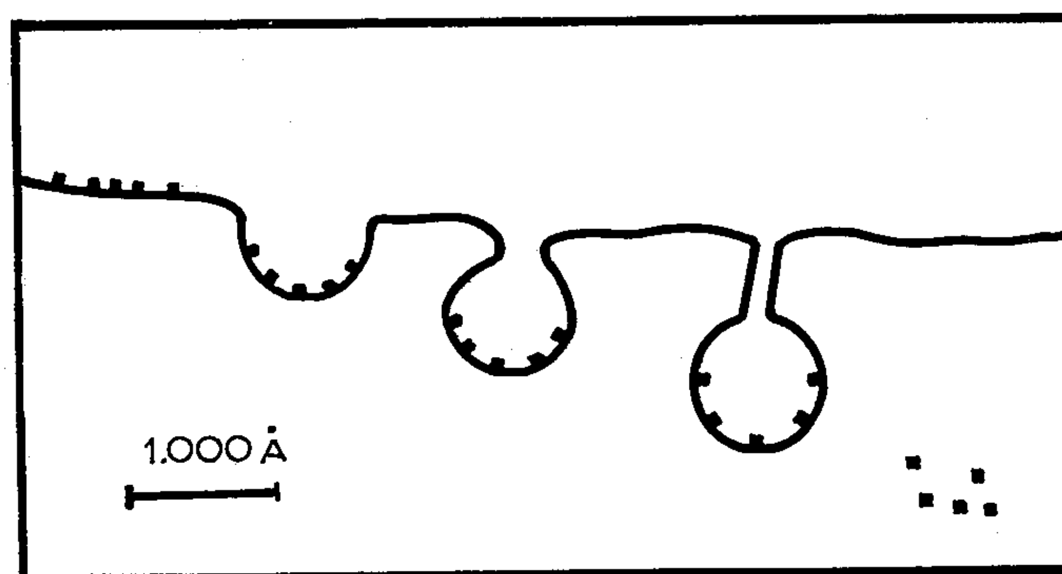


Fig. 3. — Schéma de la rhophéocytose. Coupe du bord cellulaire montrant l'adhérence puis la pénétration de molécules de ferritine dans les érythroblastes.

A côté de ce phénomène, il nous a semblé nécessaire d'en individualiser un autre, que les études au microscope électronique montrent être fréquent. Il comporte les phases suivantes :

1° Les particules inframicroscopiques (macromolécules par exemple) adhèrent d'abord à la membrane plasmatique de la cellule, sur un territoire plus ou moins grand, mais toujours d'ordre submicronique. 2° Ce territoire est ensuite comme aspiré par le cytoplasme et forme une invagination, de l'ordre de 500 Å environ, assez peu profonde en général. 3° Par pincement de ses bords, cette invagination devient une vacuole dont la membrane présente sur sa surface interne, les particules qui avaient adhéré à la membrane plasmatique avant son invagination. 4° Dans un dernier stade, la membrane de la vacuole s'évanouit; le liquide qu'elle contient est absorbé et disparaît; les particules se trouvent incluses au sein de la matrice cytoplasmique fondamentale.

Les particules se trouvent seulement dans la partie intérieure de la vacuole ainsi formée, la partie supérieure formée par le glissement des deux bords de l'invagination primitive reste lisse. Cet aspect est très caractéristique.

Ce processus, on le voit, diffère de la pinocytose, qui réalise une absorption de liquide où la cellule paraît « boire » (πινεω, je bois). Nous proposons pour définir un tel processus le nom de « *rhophéocytose* » (du grec ῥοφεω, je hume).

Un mécanisme de ce genre a été postulé récemment par Bennett ([3]).

Il envisageait la possibilité d'une sorte d'écoulement de la membrane plasmatique (« membrane flow ») entraînant une partie submicronique du milieu ambiant dans l'intérieur du cytoplasma. Toutefois, Bennett s'est borné à envisager théoriquement la possibilité de ce phénomène, sans en apporter la démonstration concrète.

Plus récemment, la réalité de ce processus a été démontrée par les observations de Bessis et Breton-Gorius ([4]) sur la prise par les érythroblastes, au cours de l'hématopoïèse, de macromolécules de ferritine provenant des cellules réticulaires. Les molécules de ferritine, facilement identifiables au microscope électronique, s'accolent à la membrane plasmatique des érythroblastes, puis sont incluses dans les invaginations de la membrane et les vacuoles nées de celles-ci. Elles sont dispersées dans le cytoplasme après l'évanouissement des vacuoles.

Sans préciser exactement la marche du processus, Parks et Chiquoine ([5]) avaient déjà invoqué le rôle d'invaginations de la membrane plasmatique pour expliquer la pénétration des particules submicroniques, colloïdales, des composés insolubles d'or ou de mercure dans les cellules hépatiques et les cellules de Küppfer.

Si la réalité d'une incorporation de macromolécules dans le cytoplasma par le jeu d'une telle rhophéocytose paraît démontrée par l'étude du passage de la ferritine, il reste à définir les détails de ses mécanismes. Toutefois, il est permis de penser que la prise de macromolécules par le jeu de la rhophéocytose constitue un processus de biologie cellulaire important et fort répandu, à l'état normal aussi bien qu'en conditions pathologiques.

(*) Séance du 2 juin 1958.
([1]) W. H. Lewis, *Bull. J. Hopk. Hosp.*, 49, 1931, p. 17.
([2]) G. H. Palade, *J. bioph. bioch. Cytol.*, 2 supp., 1956, p. 85.
([3]) H. S. Bennett, *J. bioph. bioch. Cytol.*, 2 supp., 1956, p. 99.
([4]) M. Bessis et J. Breton-Gorius, *J. bioph. bioch. cytol.*, 3, 1957, p. 503.
([5]) H. F. Parks et A. D. Chiquoine, *Electr. micr. Conf.*, Stockholm, 1956, p. 154.

M. **Louis Hackspill** fait hommage à l'Académie de son Ouvrage écrit en collaboration avec MM. Jean Bresson et Albert Herold, et intitulé : *Chimie minérale; tome I : Généralités, Gaz rares. Hydrogène. Halogènes. Familles de l'oxygène, de l'azote et du carbone;* tome II : *Famille du bore. Métaux alcalino-terreux et alcalins. Éléments de transition.*

DÉSIGNATIONS.

M. **Antoine Lacassagne** est désigné pour représenter l'Académie à la session extraordinaire et à la **IVe Session de l'Assemblée Générale du Conseil des**

Organisations Internationales des sciences médicales, qui se tiendront à Paris, les 25, 26 et 27 septembre 1958.

ÉLECTIONS.

Par la majorité absolue des suffrages MM. **William Randolph Taylor** et **Paul Corsin**, sont élus Correspondants pour la Section de Botanique, en remplacement de MM. *Charles Killian* et *René de Litardière*, décédés.

PLIS CACHETÉS.

A la demande de l'auteur le pli cacheté accepté en la séance du 2 février 1953 et enregistré sous le n° 13.056 est ouvert par M. le Président. Le document qui en est retiré sera soumis à l'examen de la Section d'Astronomie.

PRÉSENTATIONS.

Dans la formation d'une liste de candidats au Cours de physiologie du travail déclaré vacant au Conservatoire des Arts et Métiers, pour la première ligne, M. *Jean Scherrer*, obtient 46 suffrages. Il y a un bulletin blanc.

Pour la seconde ligne, l'Académie, constatant qu'aucune autre candidature ne s'est produite, décide à l'unanimité, qu'elle présentera à M. le Ministre de l'Éducation Nationale :

En ligne unique...................... M. **Jean Scherrer.**

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée de la **Conférence internationale des arts chimiques**, qui se tiendra à Paris, du 16 au 30 juin 1959.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance

1° *La constitution des molécules*, par Jean Barriol ;

2° *Détermination microscopique des minéraux des sables*, par Mlle Solange Duplaix ;

3° *La pompe funèbre de Lavoisier au Lycée des arts*, par P. LEMAY;

4° Ministerio de Salubridad y Asistencia social (Cuba). Cuadernos de historia sanitaria. Fascicule 11. *Permanencia de la doctrina de Finlay ante el XV Congreso internacional de historia de la medicina*, par HORACIO ABASCAL et CESAR RODRIGUEZ EXPOSITO. Prologo par CARLOS SALAS HUMARA;

5° Cornell University. *Symposium papers on the role of Agriculture in future society*, 1957;

6° Royaume du Maroc. Ministère de l'Économie nationale. *Mines et Géologie*, n° 1.

ALGÈBRE. — *Dimension des anneaux de polynomes. Comportement asymptotique de la dimension.* Note (*) de M. **PAUL JAFFARD**, présentée par M. Jean Leray.

A étant un anneau commutatif muni d'un élément unité, la dimension de l'anneau des polynomes à n variables sur A est une fonction linéaire de n pour n assez grand.

Tous les anneaux considérés seront commutatifs et munis d'un élément unité. A étant un tel anneau, on désignera par $A^{(n)}$ l'anneau des polynomes à n variables sur A et par dim A la *dimension* de A, c'est-à-dire la longueur maximale des chaînes d'idéaux premiers de A, l'anneau A n'étant pas considéré comme un idéal premier, mais (o) l'étant dans le cas où A est intègre. dim A peut être fini ou non.

φ étant une spécialisation d'un corps K dans un corps projectif, l'image $\varphi(K)$ est soit un corps L (cas où φ est injectif), soit un corps projectif L_∞. Dans les deux cas nous écrirons $L=\varphi(K)$ et nous dirons que φ spécialise K sur L sans qu'aucune confusion soit possible. Nous appellerons *rang* de la spécialisation φ le rang de la valuation v correspondante, c'est-à-dire le nombre des étages non nuls du groupe ordonné $v(K)$ (le rang peut être infini).

K étant un surcorps du corps k, nous noterons d. t. $[K:k]$ le degré de transcendance de K sur k.

LEMME. — *Soit φ une spécialisation de rang n d'un corps K induisant une spécialisation de rang m sur un sous-corps k de K. On a*

$$n+\text{d. t. }[\varphi(K):\varphi(k)]\leqq m+\text{d. t. }[K:k]$$

les nombres intervenant étant finis ou non.

Ce lemme se démontre en utilisant les résultats de Krull concernant les relations entre le rang d'une valuation et le degré de transcendance du corps valué ([1]). Il se montre immédiatement lorsque n est infini. Dans le cas contraire, on se ramène au cas $n=1$ en décomposant φ en un produit de n spécialisations de rang 1. Alors m est égal à 0 ou 1. Le cas $m=1$ se démontre directement et le cas $m=0$ peut s'y ramener.

$\mathfrak{p}$ et $\mathfrak{q}$ étant deux idéaux premiers d'un anneau tels que $\mathfrak{q} \subset \mathfrak{p}$, nous désignerons par $\delta_\nu(\mathfrak{q}, \mathfrak{p})$ et nous appellerons *poids* de la chaîne $\mathfrak{q} \subset \mathfrak{p}$ la borne supérieure des nombres d tels que l'homomorphisme canonique $A/\mathfrak{q} \to A/\mathfrak{p}$ puisse se prolonger en une spécialisation du corps des fractions de $A/\mathfrak{q}$ sur une extension de degré de transcendance d du corps des fractions de $A/\mathfrak{p}$. On peut avoir $\delta_\nu(\mathfrak{q}, \mathfrak{p}) = \infty$.

On considère dans l'anneau de polynomes $A^{(n)}$ les chaînes d'idéaux premiers

$$\mathfrak{P}_0 \subset \mathfrak{P}_1 \subset \ldots \subset \mathfrak{P}_s$$

telles que

$$\mathfrak{P}_i \cap A = \mathfrak{q} \quad (0 \leqq i \leqq s-1) \qquad \text{et} \qquad \mathfrak{P}_s = \mathfrak{p}A^{(n)}$$

et désignons par $\lambda(\mathfrak{q}A^{(n)}, \mathfrak{p}A^{(n)})$ la borne supérieure des longueurs de ces chaînes particulières. On a alors le

Théorème 1. — *On a l'égalité*

$$\lambda(\mathfrak{q}A^{(n)}, \mathfrak{p}A^{(n)}) = 1 + \operatorname{Inf}(n, \delta_\nu(\mathfrak{q}, \mathfrak{p})).$$

La marche générale de la démonstration est la suivante :

L'inégalité

$$\lambda(\mathfrak{q}A^{(n)}, \mathfrak{p}A^{(n)}) \leqq 1 + n$$

résulte immédiatement des résultats de Krull ([2]) et ([3]).

L'inégalité

$$\lambda(\mathfrak{q}A^{(n)}, \mathfrak{p}A^{(n)}) \leqq 1 + \delta_\nu(\mathfrak{q}, \mathfrak{p})$$

se démontre en utilisant systématiquement le théorème du prolongement des spécialisations et le lemme 1.

Quant à l'inégalité

$$\lambda(\mathfrak{q}A^{(n)}, \mathfrak{p}A^{(n)}) \geqq 1 + \operatorname{Inf}(n, \delta_\nu(\mathfrak{q}, \mathfrak{p}))$$

elle se montre directement en formant une suite d'homomorphismes convenables.

Dans l'anneau de polynomes $A^{(n)}$ appelons *chaîne spéciale* toute chaîne d'idéaux premiers :

$$\mathfrak{P}_0 \subset \mathfrak{P}_1 \subset \ldots \subset \mathfrak{P}_s$$

telle que si $\mathfrak{p} = \mathfrak{P}_i \cap A$, il existe un entier $j \leqq i$ avec $\mathfrak{P}_j = \mathfrak{p}A^{(n)}$.

Le théorème 1 permet d'évaluer la longueur maximale des chaînes spéciales de l'anneau $A^{(n)}$. Or

Lemme 2. — *Il existe dans l'anneau* $A^{(n)}$ *une chaîne spéciale dont la longueur est égale à la dimension de* $A^{(n)}$.

La démonstration est basée sur le prolongement des spécialisations, le lemme 1 et certains résultats de ([2]).

Les résultats énoncés à partir de maintenant étant triviaux si $\dim A = \infty$ on pourra supposer $\dim A < \infty$.

On désignera par Γ l'ensemble des chaînes d'idéaux premiers de A. Toute chaîne de $A^{(n)}$ définit un élément de Γ sur lequel elle sera dite *reposer*. Si l'on désigne par $\Lambda(\mathcal{C}, n)$ la longueur maximale des chaînes spéciales de $A^{(n)}$ qui reposent sur l'élément $\mathcal{C}$ de Γ, le lemme 2 permet d'écrire

$$\dim A^{(n)} = \operatorname*{Sup}_{\mathcal{C}\in\Gamma} \Lambda(\mathcal{C}, n), \tag{1}$$

$\mathcal{C}$ étant un élément de Γ et m un entier ≥ 0, on désignera par $\varphi_m(\mathcal{C})$ le nombre des maillons de $\mathcal{C}$ dont le poids est $\geq m$. Le théorème 1 permet d'écrire

$$\Lambda(\mathcal{C}, n) = \varphi_0(\mathcal{C}) + \varphi_1(\mathcal{C}) + \ldots + \varphi_n(\mathcal{C}) + n. \tag{2}$$

Les égalités (1) *et* (2) *donnent une expression de* $\dim A^{(n)}$ *en fonction de nombres définis intrinsèquement à partir de* A.

Ces égalités permettent de montrer le

THÉORÈME 2. — *Si* A *est un anneau de dimension finie, il existe un nombre* N *tel que, pour tout* $n \geq N$ *on ait l'égalité :*

$$\dim A^{(n)} = (1+\pi)\,n + \delta,$$

π *et* δ *étant des entiers constants tels que* $0 \leq \pi \leq \delta$ *et* $\pi \leq \dim A$. π est défini de la façon suivante :

Si l'on pose

$$\varphi_n(A) = \operatorname*{Sup}_{\mathcal{C}\in\Gamma}(\varphi_n(\mathcal{C})),$$

on voit que $\varphi_n(A)$ est une fonction décroissante de n telle que $0 \leq \varphi_n(A) = \dim A$. Pour n grand elle devient donc constante. On pose alors $\pi = \lim_{n\to\infty} \varphi_n(A)$.

(*) Séance du 2 juin 1958.
(1) *J. Crelle*, 164, 1931, p. 160-196.
(2) *Math. Zeits.*, 42, 1937, p. 745-766.
(3) *Math. Zeits.*, 54, 1951, p. 354-387.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur une généralisation de la moyenne arithmétique-géométrique de Gauss.* Note (*) de M. **Pekka J. Myrberg**, présentée par M. Gaston Julia.

1. Soient $\varphi(x, y)$ et $\psi(x, y)$ deux fonctions analytiques des variables complexes x et y ayant les propriétés suivantes :

$$\varphi(kx, ky) = k\varphi(x, y), \tag{1}$$

$$\varphi(y, x) = \varphi(x, y), \tag{2}$$

$$\varphi(x, x) = x \tag{3}$$

et, pour les valeurs réelles et positives,

(4) $$\varphi(x, y) > \varphi(x', y), \quad \text{si} \quad x' < x.$$

En partant des valeurs données (x, y), nous formons les suites indéfinies

(1.1) $$\begin{cases} x_0 = x, & x_1, x_2, & \ldots, \\ y_0 = y, & y_1, y_2, & \ldots, \end{cases}$$

par les formules de récurrence

(1.2) $$x_n = \varphi(x_{n-1}, y_{n-1}), \quad y_n = \psi(x_{n-1}, y_{n-1}) \quad (n = 1, 2, 3, \ldots).$$

En supposant qu'existent alors les valeurs limites coïncidentes

(1.3) $$\lim_{n \to \infty} x_n = \lim_{n \to \infty} y_n = (\varphi, \psi),$$

nous appellerons (φ, ψ) la valeur moyenne de φ et ψ.

Il s'agit ici d'une généralisation de la moyenne arithmétique-géométrique de Gauss, celle-ci s'obtenant pour

$$\varphi = \frac{x + y}{2}, \quad \psi = \sqrt{xy}.$$

2. Afin de déterminer la valeur (φ, ψ) dans le cas général, nous posons $x/y = z$ et

(2.1) $$\frac{\varphi(x, y)}{\psi(x, y)} = \frac{\varphi(z, 1)}{\psi(z, 1)} = R(z).$$

Soient alors

(2.2) $$z_n = R_n(z) = R(R_{n-1}(z)) \quad (n = 1, 2, 3, \ldots),$$

les fonctions de la variable complexe z obtenues par l'itération de $R(z)$. On a évidemment

(2.3) $$\begin{cases} x_n = y\psi(z)\,\psi(z_1)\ldots\psi(z_{n-2})\,\varphi(z_{n-1}), & \varphi(z) = \varphi(z, 1), \\ y_n = y\psi(z)\,\psi(z_1)\ldots\psi(z_{n-2})\,\psi(z_{n-1}), & \psi(z) = \psi(z, 1), \end{cases}$$

d'où il suit que (φ, ψ) est, pour $y = 1$, égale au produit infini

(2.4) $$(\varphi, \psi) = \prod_{\nu=0}^{\infty} \psi(z_\nu).$$

Pour étudier la convergence de (2.4) nous remarquons que notre fonction $R(z)$ a les propriétés suivantes :

$$R\left(\frac{1}{z}\right) = R(z), \quad R(1) = 1, \quad R'(1) = 0.$$

Il s'ensuit que le point $z = 1$ est un point double attractif de $R(z)$ ayant le multiplicateur zéro. Soit alors D le domaine d'attraction correspondant. Dans ce domaine, le produit (2.4) est absolument convergent, la rapidité de la

convergence étant comparable avec celle de la série

$$\sum_{\nu=0}^{\infty} \varepsilon^{2^\nu},$$

où ε est une petite constante arbitraire. Pour l'existence de la valeur moyenne (1.3) il est donc nécessaire et suffisant que $z=(x/y)$ représente un point de D.

Dans le cas où φ et ψ sont des fonctions rationnelles de x et y, la fonction $R(z)$ est elle-même rationnelle. Alors nous avons affaire avec le problème d'itération des fonctions rationnelles, dont la théorie générale a été développée par *Julia* et *Fatou*.

3. Comme application, nous traiterons le cas où φ et ψ sont des fonctions rationnelles du premier ou deuxième degré. L'expression de telles fonctions est

(3.1) $$\varphi=\frac{a(x^2+y^2)+2bxy}{x+y}, \qquad \psi=\frac{c(x^2+y^2)+2dxy}{x+y},$$

où a, b, c, d sont réelles et $a+b=1$, $c+d=1$. En substituant

(3.2) $$z=\frac{t+p}{t-p}, \qquad \text{où} \quad p=\frac{b-c}{(a-c)^2}\geqq 2,$$

la fonction correspondante (2.2) sera transformée en polynome

(3.3) $$t_1=t^2-p$$

et le problème de l'itération de $R(z)$ se ramène à l'itération de (3.3).

Une solution complète de ce problème est fournie par le

THÉORÈME. — *Le domaine D d'attraction du point $z=1$ consiste dans le plan complexe entier z pointé dans un ensemble m de points situés dans la partie négative de l'axe réel. Cet ensemble est pour $p>2$ discret et de mesure linéaire positive. Dans le cas extrême $p=2$, m est constitué par l'ensemble des points de la partie négative de l'axe réel.*

On obtient un exemple remarquable de ce dernier cas en choisissant

$$\varphi=\frac{x+y}{2}, \qquad \psi=\frac{2xy}{x+y}.$$

Dans ce cas, la valeur correspondante, la moyenne arithmétique-harmonique (φ, ψ), coïncide avec la valeur moyenne géométrique $\sqrt{xy}$. De l'expression correspondante (2.4) :

(3.4) $$(\varphi, \psi)=\prod_{\nu=0}^{\infty}\frac{2z_\nu}{1+z_\nu},$$

on obtient pour la racine carrée $\sqrt{z}$ la représentation

(3.5) $$\sqrt{z}=\prod_{\nu=0}^{\infty}\left(1+\frac{1}{q_\nu}\right),$$

où les quantités q_ν peuvent être calculées à l'aide de la formule

$$q_{\nu+1} = 2\,q_\nu^2 - 1, \qquad q_0 = \frac{z+1}{z-1}.$$

Dans le cas où z est un nombre entier, notre expression (3.5) permet d'approcher la valeur de $\sqrt{z}$ par une suite très rapidement convergente de quantités rationnelles.

(*) Séance du 2 juin 1958.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur l'existence de la fonction de Green pour les équations du type elliptique, définies sur des variétés différentiables.* Note (*) de MM. **Nicolas Boboc** et **Nicolas Radu**, présentée par M. Paul Montel.

On démontre que l'équation linéaire du type elliptique (1') ($a \not\equiv 0$) sur une variété différentiable V, admet toujours une fonction de Green définie sur toute la variété V; pour l'équation (1') ($a \equiv 0$) on donne une condition nécessaire et suffisante pour que la fonction de Green existe; ce résultat comprend comme cas particulier un résultat de L. Myrberg [1].

1. Soit V, une variété différentiable à n dimensions de classe $\mathcal{C}^r$, $r \geqq 2$. On considère sur V, l'opérateur elliptique

$$\text{(1)} \qquad L_a(u) = a^{ij} u_{ij} + a^i u_i + a u,$$

où a_{ij} est un tenseur covariant, positivement défini, en chaque point de V; a^{ij} désigne le complément algébrique de a_{ij} divisé par $|a_{ij}|$; a^i un vecteur contrevariant sur V; $a \leqq 0$, un scalaire défini sur V; tous ces éléments sont de classe $\mathcal{C}^s$, $1 \leqq s \leqq r-1$; $u_i = \partial u / \partial x^i$, u_{ij} est la dérivée covariante du vecteur u_i dans la métrique $ds^2 = a_{ij}\, dx^i\, dx^j$.

$L_a(u)$ est un invariant sur V pour tout u, pour lequel $u_i(x)$, $u_{ij}(x)$ existent en chaque point. On associe à L_a, l'équation linéaire du type elliptique

$$\text{(1')} \qquad L_a(u) = 0.$$

On sait [2] que pour chaque $x \in V$, existe un voisinage $O(x)$ situé dans un voisinage de coordonnées, dans lequel est définie une solution élémentaire de l'équation (1'), associée au point x (à singularité isolée dans $y = x$). Soit $e(y; x; L_a, O(x))$ une telle solution élémentaire.

On sait [2] que pour chaque $x \in V$ et $O(x)$, voisinage de coordonnées, on peut résoudre le problème de Dirichlet pour un domaine contenu dans $O(x)$, borné par un nombre fini des sous-variétés différentiables à $(n-1)$ dimensions de classe $\mathcal{C}^k$, $k \geqq 1$.

On entend par *voisinage distingué*, associé au point $x \in V$ un voisinage de

coordonnées $O(x)$ dont l'adhérence est homéomorphe à l'adhérence d'une n-sphère euclidienne, dans laquelle est définie une solution élémentaire.

La frontière de $O(x)$ est une sous-variété différentiable de classe $\mathcal{C}^k$, $k \geq 1$.

Dorénavant on entendra par voisinage, voisinage distingué.

Un domaine D sera appelé sphéroïdal s'il est la réunion finie de voisinages tels que l'intersection de deux voisinages soit un voisinage.

Une suite de domaines V_n relativement compacts dans V est une suite d'exhaustion de V si $\overline{V}_n \subset V_{n+1}$, $\bigcup_{n=1}^{\infty} V_n = V$. Il y a des suites D_n d'exhaustion de V, où les D_n sont des domaines sphéroïdaux.

Nous noterons la frontière de D par Fr. D. L'ensemble des solutions de l'équation (1') définies dans un domaine D, sera noté avec $L_a(D)$.

Par l'application du principe alterné de Schwartz, on peut résoudre le problème de Dirichlet pour des domaines sphéroïdaux.

2. Soient $D_0(x_0)$ un voisinage de x_0, (D_n) une suite d'exhaustion de V, formée par des domaines sphéroïdaux, qui contient D_0 comme élément et les suites de fonctions

$$\omega_n(x) = \begin{cases} 0 & \text{sur Fr. } D_0 \\ 1 & \text{sur Fr. } D_n \end{cases} \qquad \omega_n(x) \in L_a(D_n - \overline{D}_0),$$

$$u_n(x) = \begin{cases} 1 & \text{sur Fr. } D_0 \\ 1 & \text{sur Fr. } D_n \end{cases} \qquad u_n(x) \in L_a(D_n - \overline{D}_0),$$

$$\omega'_n(x) = \begin{cases} 1 & \text{sur Fr. } D_0 \\ 0 & \text{sur Fr. } D_n \end{cases} \qquad \omega'_n(x) \in L_a(D_n - \overline{D}_0).$$

On a évidemment

$$u_n(x) = \omega_n(x) + \omega'_n(x).$$

Soient

$$\omega(x, D_0, L_a) = \lim_{n \to \infty} \omega_n(x),$$
$$u(x, D_0, L_a) = \lim_{n \to \infty} u_n(x),$$
$$\omega'(x, D_0, L_a) = \lim_{n \to \infty} \omega'_n(x).$$

On voit que ces limites ne dépendent pas de la suite d'exhaustion (D_n) qui contient D_0 comme premier élément et que

$$\omega(x, D_0, L) = \sup v_\omega(x) \quad \text{où} \quad v_\omega(x) = 0 \quad \text{pour} \quad x \in \text{Fr.} D_0$$
$$v_\omega \in L_a(V - \overline{D}_0);\ 0 < v_\omega(x) < 1,\ x \in V - \overline{D}_0;$$
$$u(x, D_0, L) = \sup v_u(x) \quad \text{où} \quad v_u(x) = 1 \quad \text{pour} \quad x \in \text{Fr.} D_0$$
$$v_u \in L_a(V - \overline{D}_0);\ 0 < v_u(x) < 1,\ x \in V - \overline{D}_0;$$
$$\omega'(x, D_0, L) = \inf v_{\omega'}(x) \quad \text{où} \quad v_{\omega'}(x) = 1 \quad \text{pour} \quad x \in \text{Fr.} D_0$$
$$v_{\omega'} \in L_a(V - \overline{D}_0);\ 0 < v_{\omega'}(x) < 1,\ x \in V - \overline{D}_0.$$

Nous appelons $\omega'(x, D_0, L_a)$ $[\omega(x, D_0, L_a)]$, L_a-mesure de $\text{Fr.} D_0$ (Fr, V) [3] relative à $V - D_0$.

Soit Γ une décomposition en cellules de $\mathrm{Fr.D}_0$. Soit T un élément de cette décomposition. On définit la suite

$$\omega_n^{\mathrm{T}}(x)=\begin{cases} 1 & \text{pour } x\in \mathrm{T}, \\ 1 & \text{pour } x\in \mathrm{Fr.D}_0-\mathrm{T}, \qquad \omega_n^{\mathrm{T}}\in \mathrm{L}_a(\mathrm{D}_n-\overline{\mathrm{D}}_0). \\ 0 & \text{pour } x\in \mathrm{Fr.D}_n \text{ et est borné dans } \mathrm{D}_n-\overline{\mathrm{D}}_0. \end{cases}$$

On démontre aisément un principe généralisé de maximum, duquel résulte que $\omega_n^{\mathrm{T}}(x)\leqq 1$ si les conditions ci-dessus sont remplies.

Soit $\omega^{\mathrm{T}}(x, \mathrm{D}_0, \mathrm{L}_a)=\lim_{n\to\infty}\omega_n^{\mathrm{T}}(x)$. Cette limite ne dépend pas de la suite d'exhauston et $\omega^{\mathrm{T}}(x, \mathrm{D}_0, \mathrm{L}_a)\in \mathrm{L}_a(\mathrm{V}-\overline{\mathrm{D}}_0)$. La valeur $\omega^{\mathrm{T}}(x, \mathrm{D}_0, \mathrm{L}_a)$ sera nommée la L_a-mesure de la cellule T relative à $\mathrm{V}-\overline{\mathrm{D}}_0$.

Pour chaque x, $\omega_{\mathrm{T}}(x, \mathrm{D}_0, \mathrm{L}_a)$ est définie pour tout T, donc pour une chaîne de cellules et peut être considérée une mesure sur le σ-anneau qui contient les cellules sur $\mathrm{Fr.D}_0$.

Si $f(t)$ est une fonction définie sur $\mathrm{Fr.\,D}_0$, ω-intégrable, soit

$$(2)\qquad \mathrm{F}(x)=\int_{\mathrm{Fr.\,D}_0} f(t)\,d\omega(x, t, \mathrm{D}_0, \mathrm{L}_a)=\int_{\mathrm{Fr.\,D}_0} f(t)\,\omega\,dt(x, \mathrm{D}_0, \mathrm{L}_a).$$

Il résulte de la définition de l'intégrale que $\mathrm{F}\in \mathrm{L}_a(\mathrm{V}-\overline{\mathrm{D}}_0)$ et

$$\lim_{x\to t\in \mathrm{Fr.D}_0} \mathrm{F}(x)=f(t)$$

pour tout point de continuité de $f(t)$.

Un élément $\varphi\in \mathrm{L}_a(\mathrm{V}-\overline{\mathrm{D}}_0)$ sera appelé *solution normée* s'il peut être représenté sous la forme (2).

Remarques :

1° Si $a\equiv 0 \Rightarrow u(x, \mathrm{D}_0, \mathrm{L}_a)\equiv 1$ et donc $\omega'=1-\omega$;

2° Si $a\not\equiv 0 \Rightarrow u(x, \mathrm{D}_0, \mathrm{L}_a)\not\equiv 1$ et donc $0<\omega'<1$ en tout compact de $\mathrm{V}-\mathrm{D}_0$.

3. Lemme. — *Soient* $\mathrm{O}_1(x_0)$, $\mathrm{O}_2(x_0)$ *deux voisinages de* x_0, *tels que* $\overline{\mathrm{O}}_1(x_0)\subset \mathrm{O}_2(x_0)$. *Sur* $\overline{\mathrm{O}}_2-\mathrm{O}_1$ *sont données deux fonctions* u_0, $v_0\in \mathrm{L}_a(\mathrm{O}_2-\overline{\mathrm{O}}_1)$. *Si* $0<\omega'(x, \mathrm{O}_1(x_0), \mathrm{L}_a)<1$ *dans tout compact de* $\mathrm{V}-\overline{\mathrm{O}}_1$, *il existe alors deux solutions* $u_1\in \mathrm{L}_a(\mathrm{V}-\overline{\mathrm{O}}_1)$, $v_1\in \mathrm{L}_a(\mathrm{O}_2)$, *telles que sur* $\overline{\mathrm{O}}_2-\mathrm{O}_1$ *on ait* $u_1-u_0=v_1-v_0$.

En utilisant ce lemme, la solution élémentaire et la solution normée nous démontrons :

Théorème 1. — *Si* $a\neq 0$ *il existe toujours une fonction de Green définie sur toute la variété* V.

Théorème 2. — *Si* $a=0$, *la condition nécessaire et suffisante pour qu'il n'y ait pas de fonction de Green pour l'équation* (1′), *définie sur toute variété* V *est que la* L_0*-mesure de la frontière idéale de* V *soit nulle.*

(*) Séance du 19 mai 1958.

(1) L. MYRBERG, *Ann. Acad. Sc. Fenn.*, A 1, 1954, p. 170.

(2) G. GIRAUD, *Ann. scient. Éc. Norm. Sup.*, 43, 1926.

(3) Par Fr. V nous entendons la frontière idéale de V dans le sens de Stoïlow-Kérékjartó, qui peut être construite.

ANALYSE MATHÉMATIQUE (VARIABLES RÉELLES). — *Sur l'intégrale d'une fonction presque périodique.* Note (*) de MM. **GEORGES CARACOSTA** et **RAOUF DOSS**, présentée par M. Maurice Fréchet.

On désigne par Bo et S les classes de fonctions presque périodiques au sens de Bohr et Stepanoff respectivement.

On dira que $F(x)$ appartient à la classe I_{Bo} si $F(x)=\int_a^x f(t)\,dt$ où $f(x)\in$ Bo.

Pour que $F(x)\in I_{Bo}$, il faut et il suffit que :

1° dF/dx existe et soit uniformément continue;

2° $[F(x+\delta)-F(x)]\in$ Bo quel que soit δ.

Soit $\overline{I}_{Bo}^{Bo}$ la classe des fonctions limites uniformes (c'est-à-dire avec la distance de Bohr) de fonctions de I_{Bo}. On a les théorèmes suivants :

THÉORÈME 1. — *Pour que* $F(x)\in \overline{I}_{Bo}^{Bo}$, *il faut et il suffit que* $F(x)$ *soit uniformément continue et que* $[F(x+\delta)-F(x)]\in$ Bo *quel que soit* δ.

THÉORÈME 2. — *Pour que* $F(x)\in \overline{I}_{Bo}^{Bo}$, *il faut et il suffit que* $F(x)$ *soit de la forme*

$$F(x)=\int_a^x f(t)\,dt+\varphi(x),$$

où $f(x)$, $\varphi(x)\in$ Bo.

Ce dernier théorème peut s'écrire *algébriquement* :

$$\overline{I}_{Bo}^{Bo}=I_{Bo}+Bo.$$

Au lieu de la base I_{Bo}, on peut considérer la base I_S des intégrales de fonctions de S. Soit $\overline{I}_S^{Bo}$ la classe des limites uniformes de fonctions de I_S. Introduisons aussi les fermetures $\overline{I}_{Bo}^{S}$ et $\overline{I}_S^{S}$ des bases I_{Bo} et I_S respectivement avec la distance S. La nouvelle base I_S ne change rien aux fermetures. En effet

THÉORÈME 3. — *On a algébriquement*

$$\overline{I}_S^{Bo}=\overline{I}_{Bo}^{Bo}=I_{Bo}+Bo=I_S+Bo,$$
$$\overline{I}_S^{S}=\overline{I}_{Bo}^{S}=I_{Bo}+S\;=I_S+S.$$

Désignons enfin par RS, la classe des fonctions presque périodiques au sens de Riemann-Stepanoff (1). C'est une sous-classe des fonctions de S qui a servi

à l'étude du « mouvement moyen de Lagrange » ([2]). Introduisons la distance $D_{RS}(f, g)$ de deux fonctions $f(x)$, $g(x)$ de la façon suivante :

$$D_{RS}(f, g) = \inf_{r(x)} \sup_{x} \int_{x}^{x+1} r(t)\, dt$$

où inf est étendu à tout polynome trigonométrique $r(x)$, tel que

$$|f(x) - g(x)| \leqq r(x).$$

Avec des notations évidentes, on a le théorème suivant :

THÉORÈME 4. — *Algébriquement*

$$\bar{I}_{RS}^{Bo} = \bar{I}_{Bo}^{Bo} = I_{Bo} + Bo = I_{RS} + Bo,$$
$$\bar{I}_{RS}^{RS} = \bar{I}_{Bo}^{RS} = I_{Bo} + RS = I_{RS} + RS.$$

(*) Séance du 12 mai 1958.

([1]) R. Doss, *Comp. Math.*, 12, 1955, p. 271-283.

([2]) R. Doss, *Amer. J. Math.*, 79, 1957, p. 389-396.

ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES. — *Méthode de Liouville appliquée à l'équation de Weber*. Note de M. **Robert Meynieux**, présentée par M. Joseph Pérès.

On considère l'équation $u'' + [n - (w^2/4)]u = 0$, où le paramètre n et la variable w ont de grandes valeurs complexes, telles que in et $i(w^2 - 4n)$ aient de grandes parties réelles positives. Valeurs approchées de la solution $D_{n-(1/2)}(w)$ et de sa dérivée, ainsi que de $D_{-n-(1/2)}(iw)$.

1. L'équation de Weber ([1])

$$u'' + \left(n - \frac{w^2}{4}\right)u = 0, \tag{1}$$

où la variable indépendante w et le paramètre n prennent de grandes valeurs complexes, a été étudiée de diverses façons, notamment depuis N. Schwid ([2]) par la méthode de Langer, qui utilise les fonctions d'Airy, et qui est une extension de celle de Liouville, elle-même modernisée ([3]), où les fonctions auxiliaires sont des exponentielles. C'est cette dernière qui, plus simple, m'a paru préférable dans certains cas où w^2 est très éloigné à la fois de 0 et de $4n$ (les fonctions d'Airy ne paraissent vraiment avantageuses pour le calcul numérique que si $w^2 - 4n$ n'est pas trop grand), et qui se présentent à propos d'une onde électromagnétique plane considérée aux extrémités d'une couche ionosphérique ([4]).

2. *Notations et hypothèses :*

$$n = \xi - i\eta, \qquad \xi \text{ réel}, \qquad \eta > 0.$$

$$-\frac{\pi}{2} < \arg\varpi < 0, \qquad \frac{\varpi^2}{4} - n = -A(i + \operatorname{tg}\delta),$$

$$A > 0, \qquad -\frac{\pi}{2} < \delta < \frac{\pi}{2}.$$

$$x = \int_{2\sqrt{n}}^{\varpi} \sqrt{\frac{t^2}{4} - n}\, dt, \qquad \text{d'où} \qquad x = \frac{\varpi}{2}\sqrt{\frac{\varpi^2}{4} - n} - n \operatorname{Log}\frac{\varpi + \sqrt{\varpi^2 - 4n}}{2\sqrt{n}},$$

avec des déterminations usuelles des radicaux et du logarithme.

A et n étant donnés, on appelle M le maximum de $\left|(3\varpi^2 + 8n)/\varpi\sqrt{\varpi^2 - 4n}\right|$, et m le minimum de la partie réelle de $\sqrt{(\varpi^2 - 4n)/\varpi^2}$.

$b_0 = 1$; pour $r \geq 1$, b_r/b_{r-1} est le plus petit des deux nombres 1 et $(1/2) + (r/5Am)$.

$$q = \left(\frac{\pi}{2} + \delta\right)\frac{M}{16A}, \qquad q_1 = \left(\frac{\pi}{2} - \delta\right)\frac{M}{16A}.$$

$$K(\varpi) = (3\varpi^2 + 8n)(\varpi^2 - 4n)^{-\frac{5}{2}}.$$

On appelle $G(\varpi)$ la solution de (1) notée usuellement $D_{n-(1/2)}(\varpi)$, et qui équivaut pour $\varpi \to +\infty$ (et même pour $|\varpi|$ infini avec $\overline{\lim}\,|\arg\varpi| < 3\pi/4$) à $\varpi^{n-(1/2)}e^{-\varpi^2/4}$. On appelle $H(\varpi)$ la solution $D_{-n-(1/2)}(i\varpi)$, qui est indépendante de la première.

On appelle $\bar{\delta}$, $\bar{x}$ ce que deviennent δ, x quand on remplace ϖ par une variable d'intégration $\bar{\varpi}$; on choisira le chemin d'intégration tel que $\bar{\varpi}^2 - \varpi^2$ soit réel.

3. Par le changement de fonction inconnue $v = u(\varpi^2 - 4n)^{1/4}$, (1) prend la forme

$$v^{-1}\frac{d^2 v}{dx^2} = 1 - \frac{K(\varpi)}{\sqrt{\varpi^2 - 4n}},$$

qui admet les solutions

$$(2) \qquad \begin{cases} e^{-x}G^*(\varpi) = \left(\dfrac{n}{e}\right)^{-\frac{n}{2}}(\varpi^2 - 4n)^{\frac{1}{4}}G(\varpi), \\[2ex] e^{x}H^*(\varpi) = i^{n+\frac{1}{2}}\left(\dfrac{n}{e}\right)^{\frac{n}{2}}(\varpi^2 - 4n)^{\frac{1}{4}}H(\varpi), \end{cases}$$

avec

$$(3) \qquad \begin{cases} G^*(\varpi) = \displaystyle\sum_{r=0}^{\infty} g_r(\varpi), \qquad H^*(\varpi) = \sum_{r=0}^{\infty} h_r(\varpi), \qquad g_0 = h_0 = 1. \\[2ex] g_{r+1}(\varpi) = \displaystyle\int_{+\infty}^{\varpi} K(\bar{\varpi})\,\frac{1 - e^{2(x-\bar{x})}}{4}\,g_r(\bar{\varpi})\,d\bar{\varpi}, \\[2ex] h_{r+1}(\varpi) = \displaystyle\int_{-i\infty}^{\varpi} K(\bar{\varpi})\,\frac{1 - e^{2(\bar{x}-x)}}{4}\,h_r(\bar{\varpi})\,d\bar{\varpi}. \end{cases}$$

On a en dérivant

$$(4)\qquad \frac{G'(w)}{G(w)}=-\sqrt{\frac{w^2}{4}-n}-\frac{1}{2}\frac{w}{w^2-4n}+\frac{G^{*\prime}(w)}{G^*(w)},\qquad G^{*\prime}(w)=\sum_{r=1}^{\infty}g'_r(w),$$

$$(5)\qquad g'_{r+1}(w)=-\frac{\sqrt{w^2-4n}}{4}\int_{+\infty}^{w}K(\overline{w})\,e^{2(x-\overline{x})}g_r(\overline{w})\,d\overline{w},$$

et des formules analogues pour H.

On a, pour $r\geqq 1$:

$$|g_r(w)|<b_r\frac{q^r}{r!},\qquad |h_r(w)|<b_r\frac{q_1^r}{r!},$$

$$\left|\frac{d}{dx}g_r(w)\right|<\frac{q^r}{r!}(2b_r-b_{r-1}).$$

On tire de là diverses majorations, dont celles-ci, grossières :

$$(6)\qquad |G^*(w)-1|<e^q-1,\qquad |H^*(w)-1|<e^{q_1}-1.$$

4. Nous supposons que : $|n|$ est très grand, mais non $|n|/A$.

Les membres des inégalités (6) sont alors très petits, ainsi que les deuxième et troisième termes du second membre de la première formule (4).

5. Si, en outre, on suppose que $|\operatorname{tg}\delta|$ n'est pas très grand, le troisième terme est très petit par rapport au second dans le second membre de la première formule (4).

(1) *Voir* par exemple J. C. P. Miller, in *Tables of Weber Parabolic Cylinder Functions*, *Nat. Phys. Labor.*, London, 1955, p. 9-47 et 61-92.

(2) *Trans. Amer. Math. Soc.*, 37, 1935, p. 339-362.

(3) *Voir* A. Erdélyi, *Asymptotic expansions*, Dover Publications, 1956, chap. 3-4.

(4) *Voir* P. Poincelot, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 3045.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Les probabilités sur une algèbre de Boole.* Note (*) de M. **Octav Onicescu**, transmise par M. Maurice Fréchet.

1. Dans ce travail relatif aux principes de la théorie des probabilités, nous dépassons les concepts de vecteur aléatoire et de distribution aléatoire $f(\xi)$ qui peuvent être définis seulement sur les champs d'événements atomistiques $\{E, \mathfrak{A}, P\}$ — où les événements qui constituent la b-algèbre $\mathfrak{A}$ sont des parties de l'ensemble E d'événements élémentaires — pour définir ceux de vecteur-somme et de distribution-somme $F(\alpha)$ qui ont un sens pour tout champ d'événements probabilisés et qui dans le cas atomistique sont des intégrales, définies convenablement, de la forme $\int_a f(\xi)P(d\xi)$.

Le champ probabilisé $\{\mathfrak{A}, P\}$. — Soit $\mathfrak{A}$ une *algèbre de Boole* (ou b-algèbre), dont E est l'élément unité, ayant pour chaque élément α une mesure $P(\alpha)$ positive, additive et continue, normée par la condition $P(E)=1$. Le système $\{\mathfrak{A}, P\}$ sera considéré comme un *champ d'événements probabilisés*. (Nous employons, aussi bien pour la relation d'ordre que pour les deux opérations latticiales de $\mathfrak{A}$ les signes de la théorie des ensembles.)

Désignons par $\mathfrak{A}^a$, la b-algèbre constituée par l'ensemble dénombrable des atomes ω_j de probabilités $p_j=P(\omega_j)$ non nulles. Appelons *quasi-atome* un élément ϖ indéfiniment décomposable de la façon suivante : Si $\varpi=x\cup y$, avec $x\cap y=\emptyset$, l'un des facteurs, soit y, a la probabilité nulle : $P(y)=0$ et l'autre est aussi un quasi-atome ayant la même probabilité que ϖ. Les quasi atomes de probabilités finies sont répartis en un ensemble dénombrable de classe $(\varpi)_j$. Deux quasi-atomes ϖ' et ϖ'' appartiennent à la classe si $P(\varpi'\circ\varpi'')=0$, $\varpi'\circ\mu''$ étant leur différence symétrique. On aura, dans ce cas, $P(\varpi'\wedge\varpi'')=P(\varpi')=P(\varpi'')$. Si les quasi-atomes ϖ' et ϖ'' appartiennent à deux classes distinctes, on a $P(\varpi'\wedge\varpi'')=0$. On peut choisir un représentant ω_j pour chaque classe $(\varpi)_j$, tel que $\varpi_j\wedge\varpi_k=\emptyset$ si $k\neq j$ d'une part, et d'autre part, si $\varpi\in(\varpi)_j$, il existe un quasi-atome ϖ'_j subordonné à ϖ_j et un élément α de probabilité nulle tels que $\varpi=\varpi'_j\vee\alpha$.

Les quasi-atomes ϖ_j constituent une b-algèbre $\mathfrak{A}^{qa}$, sous-algèbre de $\mathfrak{A}$. Les réunions, tout au plus dénombrables $E^a=\bigcup_h \omega_k$ et $E^{qa}=\bigcup_k \omega_k$ constituent les éléments-unité des algèbres respectives.

Si $E^0=E-E^a-E^{qa}$ n'est pas vide, l'ensemble de ses subordonnées $\{\alpha\mid\alpha\in\mathfrak{A},\ \alpha\in E^0\}$ constitue une b-algèbre mesurée que nous désignons par $\mathfrak{A}^0$.

La b-algèbre $\mathfrak{A}$ est la réunion directe des trois algèbres indiquées plus haut : $\mathfrak{A}=\mathfrak{A}^a\cup\mathfrak{A}^{qa}\cup\mathfrak{A}^0$.

Les partitions utilisées de E sont de la forme suivante :

$$E=\Big(\bigcup_h \omega_h\Big)\cup\Big(\bigcup_k \varpi_k\Big)\cup\alpha_1\cup\alpha_2\cup\ldots\cup\alpha_m$$

où les derniers éléments constituent une partition finie de E^0, I_1, et I_2 sont les nombres cardinaux de l'ensemble des atomes ω_h et des classes $(\varpi)_k$ de quasi-atomes, respectivement.

2. *Les vecteurs-somme du champ* $\{\mathfrak{A}, P\}$. — Soit $\mathcal{B}$ un espace de Banach et $\mathcal{B}^*$ son dual. Les vecteurs $u_h\in\mathcal{B}$, $v_k\in\mathcal{B}$, $a_j\in\mathcal{B}$ avec $h\leq I$, $k\leq I_2$, $j=1, 2, \ldots, m$ et la partition $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_m$ de E^0 étant donnés sous la condition que

$$\sum_{h\leq I_1} p_h\|u_h\|<\infty \qquad \text{et} \qquad \sum q_k\|v_k\|<\infty,$$

le vecteur

$$(1) \qquad F(\alpha)=\sum_{h\leq I_1} P(\omega_p \wedge \alpha)u_p+\sum_{k\leq I_2} P(\omega_k \wedge \alpha)V_k+\sum_{i}^{1,2,\ldots,m} P(\alpha_j \wedge \alpha)a_j$$

est une fonction additive et continue de α sur $\mathfrak{A}$ — donc aussi dénombrablement — additive et absolument continue par rapport à $P(\alpha)$.

Un *vecteur-somme* sur $\{\mathfrak{A}, P\}$, à valeurs dans $\mathcal{B}$ est, par définition, une fonction $F(\alpha)$ de la forme (2) ou toute limite uniforme, par rapport à α, de pareilles fonctions.

Dans le cas atomistique, quand $\mathfrak{A}$ est une b-algèbre de parties d'un ensemble E d'événements élémentaires ξ et pour les espaces de Banach pour lesquels un théorème de Lebesgue-Nikodým est valable, chaque somme $F(\alpha)$ est une intégrale relative à α d'un vecteur aléatoire aux sens de M. Fréchet, R. Fortet et Édith Mourier.

Les vecteurs-somme conditionnés sont de la forme $[1/P(\Omega)]F(\alpha \wedge \Omega)$, où $\Omega \in \mathfrak{A}$ et $P(\Omega) \neq 0$.

3. *La convergence en probabilité pour les espaces de Banach séparables.* — Une suite de sommes $F_n(\alpha)$ converge en probabilité vers la somme $F(\alpha)$ s'il existe une suite d'événements E_n telle que, $\varepsilon > 0$ et $\eta > 0$, étant donnés, il existe $N(\varepsilon, \eta)$ tel que

$$\| F_n(E_n \wedge \alpha) - F(\alpha) \| \leq \varepsilon, \qquad P(E_n) > 1-\eta$$

pour $n > N(\varepsilon, \eta)$ quel que soit α.

Théorème LP. — *Une condition nécessaire et suffisante pour l'existence d'une limite en probabilité de $F_n(\alpha)$ est l'existence d'une famille $E_{n,m}$ d'événements de $\mathfrak{A}$, telle que, ε et η étant donnés il existe $N_1(\varepsilon, \eta)$ tel que*

$$\| F_n(E_{n,m} \wedge \alpha) - F_m(E_{n,m} \wedge \alpha) \| \leq \varepsilon, \qquad P(E_{n,m}) > 1-\eta$$

pour $n, m > N_1(\varepsilon, \eta)$.

Si $\mathfrak{A}$ est un corps de parties d'un ensemble E, la *définition précédente* est *équivalente* à *celle* de la *convergence* en *probabilité* des *vecteurs aléatoires quand ceux-ci existent.*

4. *Les fonctionnelles-somme et les scalaires du champ.* — Soient $\lambda_h \in \mathcal{B}^*$, $\nu_k \in \mathcal{B}^*$. et $\theta_j \in \mathcal{B}^*$; sous l'hypothèse que $\sum_h p_h \|\lambda_h\| < \infty$, $\sum_k q_k \|\nu_k\| < \infty$, la fonctionnelle

$$(3) \qquad L(\alpha)=\sum_{h\leq I_1} P(\omega_h \wedge \alpha)\lambda_h+\sum_{k\in I_2} P(\varpi_k \wedge \alpha)\nu_k+\sum_{j}^{1,2,\ldots,m} P(\alpha_j \wedge \alpha)\theta_j$$

est additive et continue de α sur $\mathfrak{A}$ et absolument continue par rapport à $P(\alpha)$. Les *fonctionnelles-somme sur* $\{\mathfrak{A}, P\}$ sont, par définition, les fonctionnelles de la forme (3) où leurs limites uniformes par rapport à α.

Si nous désignons par $\langle L, F \rangle$ le nombre qui résulte de l'application de la fonctionnelle L à F, l'intégrale

$$(L, F)_E = \int_E \left\langle \frac{L(d\alpha)}{P(d\alpha)}, \quad \frac{F(d\alpha)}{P(d\alpha)} \right\rangle P(d\alpha)$$

représente, quand elle existe, le produit scalaire global de L et F. Si $F(\alpha)$ et $L(\alpha)$ ont les expressions (2) et (3), on aura

$$(4) \qquad (L, F)_E = \sum_h p_h \langle \lambda_h, u_h \rangle + \sum_k q_k \langle \nu_k, v_k \rangle + \sum_j P(\alpha_j) \langle \theta_j, a_j \rangle.$$

Appelons *duale* de $w \in \mathcal{B}$ la fonctionnelle l_w telle que $\langle l_w, w \rangle = \| w \|^2$.

L'existence de la duale découle du théorème de Hahn-Banach. La fonctionnelle-somme $F^*(\alpha)$ dont les composantes λ_h, ν_k, θ_j sont les duales des composantes respectives u_h, v_k, a_j de $F(\alpha)$ sera *l'adjointe* de $F(\alpha)$. Il en résulte que

$$(F^*(\alpha), F^*(\alpha))_E = \sum_h p_h \| u_h \|^2 + \sum_k q_k \| v_k \|^2 + \sum_j P(\alpha_j) \| a_j \|^2.$$

4. *Les distributions-somme du champ* $\{\mathfrak{A}, P\}$. — Si u_h, v_k, $a_j (h \leq I_1,\ k \leq I_2,\ j = 1, 2, \ldots, m)$ de l'expression (2), sont des distributions, appartenant à l'espace topologique $\mathcal{D}'$ de L. Schwarz, il en est de même de $F(\alpha)$. Par définition ces distributions et leurs limites uniformes sont les *distributions-somme* appartenant à $\mathcal{D}'$ et attachées au champ $\{\mathfrak{A}, P\}$. Dans le cas où $\mathfrak{A}$ est un corps de parties d'un ensemble de points E, les distributions-somme peuvent être considérées, au moins dans des circonstances très larges, comme des intégrales, sur les parties α, appartenant à $\mathfrak{A}$, de *distributions aléatoires* au sens de I. Ghelfand et K. Ito.

Définition. — La suite $F_n(\alpha)$ converge en probabilité vers la distribution-somme $F(\alpha)$, pour chaque α, s'il existe une suite d'événements E_n, telle que, pour ε et η donnés, il existe $N(\varepsilon, \eta)$ pour lequel

$$|(F_n(E_n \wedge \alpha))(\varphi) - (F(\alpha))(\varphi)| \leq \varepsilon, \qquad P(E_n) > 1 - \eta$$

si $n > N(\varepsilon, \eta)$ pour chaque α et chaque $\varphi \in \mathcal{D}$.

Cette définition et un théorème LP correspondant aux distributions-somme, donnent à cette classe de distributions la structure susceptible d'une théorie des probabilités.

(*) Séance du 19 mai 1958.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Étude de l'écoulement turbulent dans un tunnel de section non circulaire.* Note (*) de M. **Émile Rodet**, présentée par M. Henri Villat.

Dans le cadre des recherches sur les écoulements turbulents à frottement tangentiel nous avons étudié l'écoulement d'un fluide dans une conduite de section non circulaire. Nous décrivons ici l'installation et les appareils de mesure.

La figure 1 donne une vue d'ensemble de l'installation. Une pompe aspire l'air à l'aval du tunnel par l'intermédiaire d'un col sonique fixant ainsi un débit constant et empêchant les perturbations aval de remonter dans le tunnel; un jeu de cols coniques de différentes sections permet d'étudier des écoulements de débits différents.

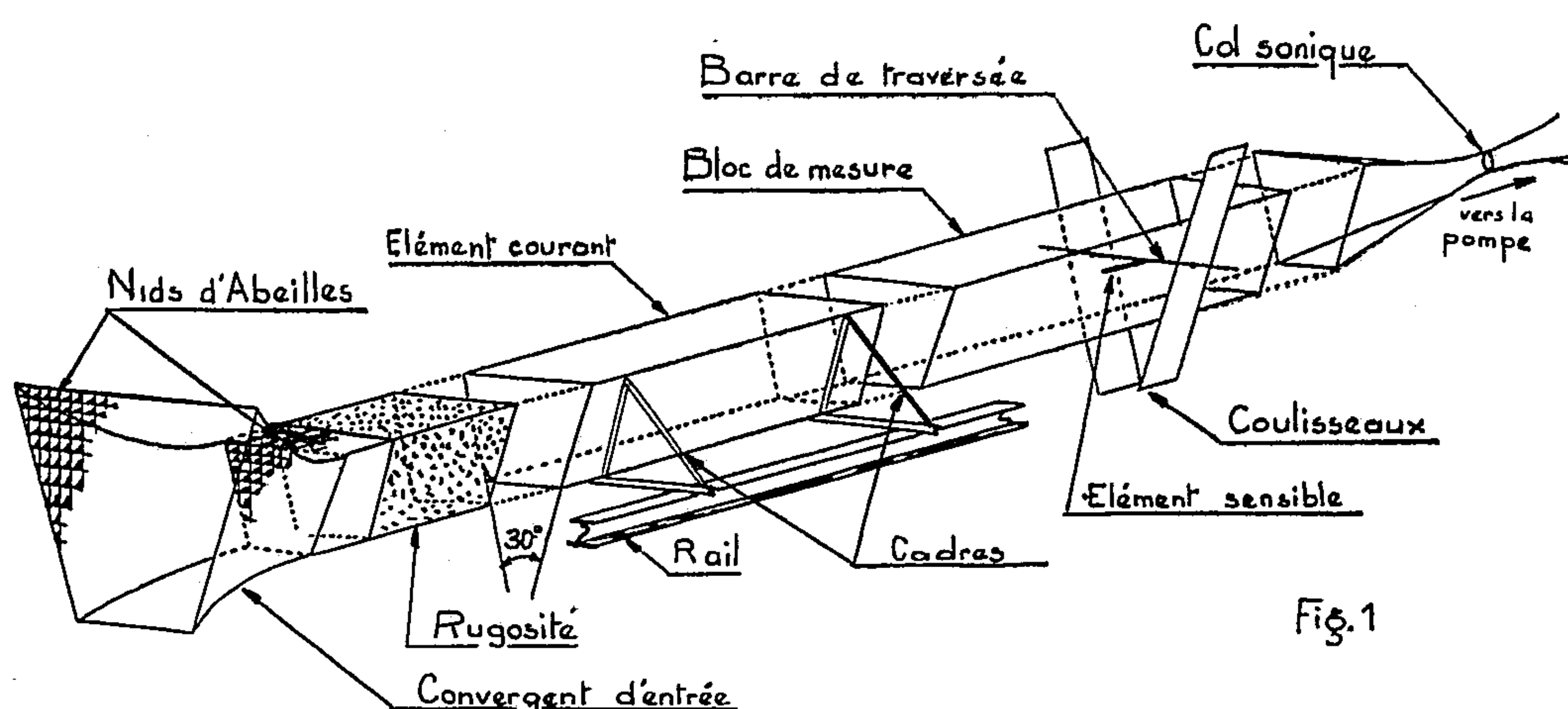


Fig. 1

Le tunnel est un prisme de 8 m de longueur. Sa section droite est un trapèze isoscèle ayant les caractéristiques suivantes : angle des côtés non parallèles 30°, hauteur 183 mm, rayon hydraulique 4 cm.

Le convergent d'entrée est formé de quatre surfaces cylindriques ayant leurs génératrices respectivement parallèles aux quatre côtés du trapèze. Il est précédé d'un filtre en nid d'abeilles.

Le tunnel est formé de sept éléments prismatiques dont la longueur varie entre 2 et 0,5 m. L'un d'eux, spécialement équipé en bloc de mesure, peut ainsi être déplacé de 50 en 50 cm le long du tunnel. Chaque élément est composé de quatre tôles de duralumin de 10 mm d'épaisseur assemblées et fixées sur deux cadres reposant sur deux rails longitudinaux de 8 m de long.

Le bloc de mesure est spécialement équipé pour que l'élément sensible

(tube de Pitot ou sonde à fil chaud) puisse balayer toute la section droite (*fig.* 2). L'élément sensible est supporté par une barre horizontale, traversant le tunnel de part en part, dont les déplacements (obtenus par un système à vis micrométrique débrayable pour les avances rapides) sont donnés pour les mesures effectuées près de la paroi latérale par un comparateur au 1/100e de millimètre, de 5 cm de course. Cette barre est supportée par deux coulisseaux qui sont entraînés par deux vis micrométriques synchronisées par un renvoi d'angle et actionnées par un moteur à vitesse variable. Un compte-tours mesure les déplacements verticaux.

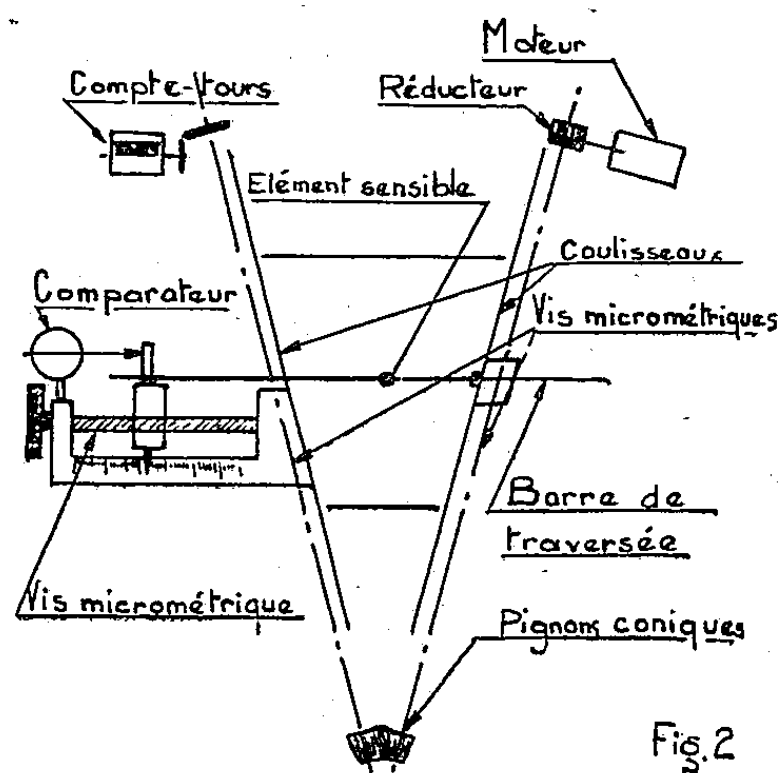


Fig. 2

Les mesures de vitesse moyenne ont été effectuées en déterminant avec un manomètre du type Fortier la différence de pression entre l'une des quatre prises statiques de 0,5 mm de diamètre percées dans la paroi au droit de la section de mesure et la prise dynamique constituée par un tube de nickel de 0,5 mm de diamètre intérieur, fixe à la barre de traversée. Un comparateur de 5 cm de course permet d'apprécier facilement à 1/100e de millimètre près le déplacement de la lunette de visée du ménisque d'alcool. La précision n'est limitée que par les variations de pression dynamique dues à la turbulence.

Les mesures de turbulence et les mesures de vitesse moyenne près des parois ont été effectuées à l'aide d'un anémomètre à fil chaud à température constante à deux voies dont les schémas conçus par M. P. Hubbard nous ont été communiqués par M. H. Rouse [1]. Le (ou les) fil est supporté par une sonde comportant 2 (ou 4) broches en acier inoxydable de 0,8 mm de diamètre noyées dans un corps en araldite de 5 mm de diamètre. La sonde est montée sur une barre de traversée spéciale comportant un manchon de raccordement qui assure les connexions électriques et permet une rotation de la sonde autour de son axe. Le fil utilisé est du fil de Wollaston

(diamètre de la gaine d'argent 4/100ᵉ de millimètre, diamètre de l'âme en platine 4 μ). La partie sensible en platine a une longueur de 0,5 mm. Son décapage est effectué par transport électrolytique d'argent sous 24 V dans un jet d'acide nitrique, dilué à 2 %, et calibré par un tube de platine formant la cathode. Les fils en croix utilisés pour la mesure des turbulences transversales et des autres tensions de Reynolds sont décapés à l'aide d'un jet travaillant suivant la perpendiculaire commune aux deux fils. Le décapage s'effectue en alimentant en 24 V successivement le fil supérieur, puis le fil inférieur.

Le montage du Pitot ou d'une sonde à fil chaud et le repérage initial de ses coordonnées s'effectuent en enlevant la paroi supérieure du bloc de mesure. Lorsque l'élément sensible est destiné à travailler loin des parois, on détermine ses coordonnées initiales en le visant à travers un prisme à réflexion totale monté sur un support.

(*) Séance du 2 juin 1958.
(1) J.-P. Milliat, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 358.

(Laboratoire National d'Hydraulique, quai Wattier, Chatou, Seine-et-Oise.)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Équations statistiques des gaz turbulents : enthalpies, entropie, températures.* Note (*) de M. **Alexandre Favre**, transmise par M. Maurice Roy.

Les équations statistiques d'enthalpie, enthalpie génératrice, entropie, température concernent un gaz dont les vitesses, masse spécifique, pression, énergie interne, forces de volume, viscosité, conductivité, chaleurs spécifiques peuvent être macroscopiquement variables, et turbulentes. Celle de la température génératrice concerne le cas où les chaleurs spécifiques sont constantes.

Équation d'enthalpie. — Les équations de la masse, du mouvement, de l'énergie ayant été notées (1), décomposons l'enthalpie i(28) en I enthalpie M, et i' fluctuation d'enthalpie

$$i = \mathrm{I} + i'$$

tels que

(47) $$\mathrm{I} = \mathrm{E} + \frac{\overline{p}}{\overline{\rho}},$$

donc (2)

(48) $$i' = e' + \frac{p}{\rho} - \frac{\overline{p}}{\overline{\rho}}, \qquad \overline{\rho i'} = 0,$$

(49) $$\overline{\rho e' v'_3} = \overline{\rho i' v'_3} - \overline{p v'_3}.$$

D'après (36), (37), (8) l'équation statistique d'enthalpie est :

$$\bar{\rho}\frac{\mathrm{DI}}{\mathrm{D}t} = \bar{\varphi} + \overline{\frac{dp}{dt}} + \frac{\partial}{\partial x_\beta}\left(\overline{k\frac{\partial\theta}{\partial x_\beta}} - \overline{\rho i' v'_\beta}\right). \tag{50}$$

En posant dans (5) $\rho\xi = \rho i$ on voit que (50) représente, en moyenne et par unité de temps, les variations de l'enthalpie spécifique ρi dues : au mouvement M, et aux changements de volume M, à la dissipation en chaleur, à la variation de la pression dans le mouvement instantané, à la conduction thermique et à la diffusion turbulente de l'enthalpie.

Équation d'enthalpie génératrice. — Soient i_{G} l'enthalpie génératrice, décomposée en $\mathrm{I_G}$ enthalpie génératrice M, et i'_{G} fluctuation d'enthalpie génératrice (17)

$$i_{\mathrm{G}} = i + \frac{c^2}{2} = e_{\mathrm{T}} + \frac{p}{\rho} = \mathrm{I_G} + i'_{\mathrm{G}} \tag{51}$$

tels que (47), (20)

$$\mathrm{I_G} = \mathrm{I} + \frac{\mathrm{C}^2}{2} = \mathrm{E_T} + \frac{\bar{p}}{\bar{\rho}}, \tag{52}$$

donc (18)

$$i'_{\mathrm{G}} = i' + \frac{c'^2}{2} + \mathrm{V}_\beta v'_\beta = e'_{\mathrm{T}} + \frac{p}{\rho} - \frac{\bar{p}}{\bar{\rho}}, \qquad \overline{\rho i'_{\mathrm{G}}} = \frac{1}{2}\overline{\rho c'^2} = \overline{\rho e'_{\mathrm{T}}}. \tag{53}$$

D'après l'équation de l'énergie totale (23), et (21), (8), (52), (53), (3), l'équation statistique de l'enthalpie génératrice est :

$$\bar{\rho}\frac{\mathrm{DI_G}}{\mathrm{D}t} + \frac{\mathrm{D}}{\mathrm{D}t}\frac{1}{2}\overline{\rho c'^2} + \frac{1}{2}\overline{\rho c'^2}\frac{\partial \mathrm{V}_\beta}{\partial x_\beta} + \frac{\partial}{\partial x_\beta}\overline{\rho v'_\beta i'_{\mathrm{G}}} = \overline{\rho \mathrm{X}_\alpha v_\alpha} - \frac{2}{3}\frac{\partial}{\partial x_\beta}\overline{v_\alpha \mu \frac{\partial v_\beta}{\partial x_\beta}} + \frac{\partial}{\partial x_\beta}\overline{\mu v_\alpha n_{\alpha\beta}} + \frac{\partial}{\partial x_\beta}\overline{k\frac{\partial\theta}{\partial x_\beta}} + \frac{\partial\bar{p}}{\partial t}. \tag{54}$$

En posant $\rho\xi = \rho i_{\mathrm{G}}$ dans (5) on voit que (54) représente le taux moyen de variations de ρi_{G} dû : aux mouvement M et changements de volume M (trois termes), à la diffusion turbulente, au travail des forces de volume, de viscosité (deux termes), à la conduction, à la variation locale de pression.

En retranchant de (54) l'équation (44), on obtient une équation statistique de l'enthalpie génératrice M (40) :

$$\bar{\rho}\frac{\mathrm{DI_G}}{\mathrm{D}t} = \frac{\partial}{\partial x_\beta}\left[\overline{k\frac{\partial\theta}{\partial x_\beta}} - \overline{\rho v'_\beta\left(i'_{\mathrm{G}} - \frac{c'^2}{2}\right)}\right] + \overline{\rho \mathrm{X}_\alpha}\mathrm{V}_\alpha - \frac{2}{3}\frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(\mathrm{V}_\alpha \overline{\mu\frac{\partial v_\beta}{\partial x_3}}\right) + \frac{\partial}{\partial x_\beta}(\mathrm{V}_\alpha \overline{\mu n_{\alpha\beta}}) + \overline{\rho v'_\alpha v'_\beta}\frac{\partial \mathrm{V}_\alpha}{\partial x_\beta} + \bar{\varphi}' + \frac{\partial\bar{p}}{\partial t} + \overline{v'_\beta\frac{\partial p}{\partial x_\beta}}. \tag{55}$$

Posant $\rho\xi = \rho \mathrm{I_G}$ dans (5) on voit que (55) représente le taux moyen de variations de $\rho \mathrm{I_G}$ dû : aux mouvement M et changements de volume M, à la conduction

thermique, et à la diffusion turbulente d'enthalpie génératrice diminuée de celle de l'énergie cinétique de la turbulence, au travail dans le mouvement M des forces moyennes de volume, de viscosité (deux termes), à la dissipation de l'énergie cinétique du mouvement M en énergie cinétique de la turbulence, à la dissipation de celle-ci en chaleur, à la variation locale de pression, à la différence entre ses variations dans les mouvements instantanés et M.

Équation d'entropie : Décomposons la température θ en $\bar{\theta}$ température moyenne, et θ' fluctuation de température, et l'entropie s (27) en S entropie M, et s' fluctuation d'entropie :

(56) $$\theta = \bar{\theta} + \theta', \qquad s = S + s',$$

tels que

(57) $$\bar{\rho}\bar{\theta}\frac{DS}{Dt} = \bar{\rho}\frac{DE}{Dt} + \overline{p\frac{\partial v_\beta}{\partial x_\beta}}.$$

L'équation statistique d'entropie prend les formes (36), (27) :

(58) $$\bar{\rho}\bar{\theta}\frac{DS}{Dt} = \bar{\varphi} + \frac{\partial}{\partial x_\beta}\left[\overline{k\frac{\partial \theta}{\partial x_\beta}} - \overline{\rho e' v'_\beta}\right],$$

(59) $$\bar{\rho}\bar{\theta}\frac{DS}{Dt} = \bar{\varphi} + \frac{\partial}{\partial x_\beta}\left(\overline{k\frac{\partial \theta}{\partial x_\beta}}\right) - \overline{\rho\theta v'_\beta\frac{\partial s}{\partial x_\beta}} - \overline{\rho\theta\frac{Ds'}{Dx_\beta}}.$$

Si la dissipation et les taux moyens de conduction de la chaleur et de diffusion turbulente de l'énergie interne sont nuls, l'entropie M se conserve dans le mouvement M.

Équations aux températures. — Décomposons les chaleurs spécifiques c_v et c_p en C_v et C_p chaleurs spécifiques M, et c'_v, c'_p fluctuations de chaleurs spécifiques :

(60) $$c_v = C_v + c'_v, \qquad c_p = C_p + c'_p,$$

tels que (E. Brun) :

(61) $$\overline{\rho c_v \theta} = \bar{\rho} C_v \bar{\theta}, \qquad \overline{\rho c_p \theta} = \bar{\rho} C_p \bar{\theta}.$$

Pour un gaz parfait sans changement d'état (30), (61), (8) :

$$\rho\frac{de}{dt} = \rho c_p\frac{d\theta}{dt} = \frac{D}{Dt}\rho c_v\theta + c_v\frac{\partial}{\partial x_\beta}\rho\theta v'_\beta - \rho\theta\frac{Dc_v}{Dt} + \rho c_v\theta\frac{\partial V_\beta}{\partial x_\beta},$$

(62) $$\overline{\rho c_v\frac{d\theta}{dt}} = \bar{\rho} C_v\frac{D\bar{\theta}}{Dt} + \overline{c_v\frac{\partial}{\partial x_\beta}\rho\theta v'_\beta} - \overline{\rho\theta'}\frac{DC_v}{Dt} - \overline{\rho\theta\frac{Dc'_v}{Dt}},$$

d'après (35), (62), l'équation statistique aux températures est

(63) $$\bar{\rho} C_v\frac{D\bar{\theta}}{Dt} = \bar{\varphi} - \overline{p\frac{\partial v_\beta}{\partial x_\beta}} + \frac{\partial}{\partial x_\beta}\overline{k\frac{\partial \theta}{\partial x_\beta}} - \overline{c_v\frac{\partial}{\partial x_\beta}\rho\theta' v'_\beta} + \overline{\rho\theta'}\frac{DC_v}{Dt} + \overline{\rho\theta\frac{Dc'_v}{Dt}},$$

de même, d'après (30), (50), (8),

(64) $$\bar{\rho} C_p\frac{D\bar{\theta}}{Dt} = \bar{\varphi} + \overline{\frac{dp}{dt}} + \frac{\partial}{\partial x_\beta}\overline{k\frac{\partial \theta}{\partial x_\beta}} - \overline{c_p\frac{\partial}{\partial x_\beta}\rho\theta' v'_\beta} + \overline{\rho\theta'}\frac{DC_p}{Dt} + \overline{\rho\theta\frac{Dc'_p}{Dt}}.$$

Dans le cas où les effets des variations de c_v et c_p sont négligeables, (63) et (64) deviennent

(65) $$\bar{\rho}\, c_v \frac{\mathrm{D}\bar{\theta}}{\mathrm{D}t} = \bar{\varphi} - \overline{p \frac{\partial v_\beta}{\partial x_\beta}} + \frac{\partial}{\partial x_\beta}\left[\overline{k \frac{\partial \theta}{\partial x_\beta}} - c_v \overline{\rho \theta v'_\beta}\right],$$

(66) $$\bar{\rho}\, c_p \frac{\mathrm{D}\bar{\theta}}{\mathrm{D}t} = \bar{\varphi} + \overline{\frac{dp}{dt}} + \frac{\partial}{\partial x_\beta}\left[\overline{k \frac{\partial \theta}{\partial x_\beta}} - c_p \overline{\rho \theta v'_\beta}\right]$$

et si l'on considère la température génératrice θ_G, décomposée en Θ_G, température génératrice M, et θ'_G fluctuation correspondante :

(67) $$c_p \theta_G = c_p \theta + \frac{c^2}{2} = i_G + \mathrm{Cte} = c_p \Theta_G + c_p \theta'_G.$$

tels que $c_p \theta'_G = i'_G$, donc

(68) $$c_p \Theta_G = \mathrm{I}_G + \mathrm{Cte} \quad \text{et} \quad \overline{\rho v'_\beta i'_G} = c_p \overline{\rho v'_\beta \theta'_G},$$

l'équation statistique aux températures génératrices s'écrit, (55) :

(69) $$\bar{\rho} c_p \frac{\mathrm{D}\Theta_G}{\mathrm{D}t} = \frac{\partial}{\partial x_\beta}\left[\overline{k \frac{\partial \theta}{\partial x_\beta}} - \overline{\rho v'_\beta \left(c_p \theta'_G - \frac{c'^2}{2}\right)}\right] + \overline{\rho \mathrm{X}_\alpha} \mathrm{V}_\alpha - \frac{2}{3} \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(\mathrm{V}_\alpha \overline{\mu \frac{\partial v_\beta}{\partial x_\beta}}\right)$$
$$+ \frac{\partial}{\partial x_\beta}(\mathrm{V}_\alpha \overline{\mu n_{\alpha\beta}}) + \overline{\rho v'_\alpha v_\beta} \frac{\partial \mathrm{V}_\alpha}{\partial x_\beta} + \overline{\varphi'} + \frac{\partial \bar{p}}{\partial t} + \overline{v'_\beta \frac{\partial p}{\partial x_\beta}}.$$

Des équations analogues à (65), (66), (69) ont été établies ([2]), ([3]) dans le cas de la couche limite, en choisissant $\mathrm{V} = \bar{v}$, $\mathrm{E} = \bar{e}$, etc.

(*) Séance du 2 juin 1958.

([1]) A. Favre, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2576, 2723 et 2839.

([2]) L. Howarth, *Modern Developments in Fluid Dynamics*, I et II, Oxford, Clarendon Press, 1953.

([3]) E. R. Van Driest, *Journ. Aér. Sc.*, 19, 1951, p. 145.

(*Laboratoire de Mécanique de l'Atmosphère, Faculté des Sciences, Marseille.*)

AÉRODYNAMIQUE. — *Sur la détermination expérimentale des coefficients de sensibilité aux fluctuations de vitesse et de température des anémomètres à fil chaud.* Note (*) de M[lle] **Geneviève Comte-Bellot** et M. **Jean Mathieu**, présentée par M. Henri Villat.

Les coefficients de sensibilité d'anémomètres utilisés selon un montage à « intensité constante » sont déterminés par étalonnage direct; l'influence des paramètres aérothermiques de l'écoulement est étudiée et des simplifications sont obtenues lorsque les paramètres choisis sont la température et la pression d'arrêt. Comme application, le problème de l'effet d'un convergent sur une turbulence thermique est abordé.

Coefficients de sensibilité. — La diversité des lois d'échange de chaleur entre un cylindre infiniment long et un écoulement d'air ([1]), ([2]), ([3]), et la nécessité

de termes correctifs pour passer au cas des anémomètres, nous ont conduits à déterminer directement les coefficients de sensibilité ainsi que l'ont déjà fait, entre autres, Ruetenik ou Ashkénas ([4]). Supposant les fluctuations suffisamment petites, nous posons

$$\alpha = U\frac{\partial E}{\partial U} = 2h\frac{\partial E'}{\partial h},$$

coefficient de sensibilité aux fluctuations longitudinales de vitesse;

$$\beta = -\frac{\partial E}{\partial \varphi} = -\frac{\partial E'}{\partial \varphi},$$

coefficient de sensibilité aux fluctuations transversales de vitesse;

$$\gamma = \Theta\frac{\partial E}{\partial \Theta} = \frac{\partial E'}{\partial \Theta} - \frac{\alpha}{2},$$

coefficient de sensibilité aux fluctuations de température;
— où $E(U, \varphi, \Theta) = E'(h, \varphi, \Theta)$ est la différence de potentiel moyenne aux bornes du fil, φ l'angle du fil avec la vitesse moyenne U, h la hauteur manométrique moyenne (pression d'arrêt), Θ la température absolue moyenne de l'air, et nous déterminons α, β, γ à partir des pentes des tangentes aux courbes représentant E' en fonction de h, φ et Θ.

Les expériences sont réalisées sur la soufflerie décrite dans une précédente Note ([7]). Les fils, en platine, de 4 à 7 μ de diamètre (Wollaston, rapport 1/10), de 0,5 à 1 mm de longueur, sont placés en série avec une grande résistance aux bornes d'une alimentation stabilisée à 1.10^{-4} près et E' est mesurée par la méthode d'opposition. Lors du tracé des courbes nous ne modifions pas le réglage initial de l'intensité du courant et nous obtenons directement les sensibilités dynamiques. Pour la commodité des mesures la turbulence de l'air est rendue négligeable : les sensibilités obtenues dans ces conditions demeurent valables en écoulement turbulent car d'après ([5]) la loi d'échange de chaleur ne doit pas être modifiée pour les anémomètres que nous utilisons. Les pentes des tangentes sont déterminées par dérivation graphique des courbes; comme celles-ci sont bien définies, les fils étant fidèles et E' connue à 0,1 % près, ce procédé conduit à une erreur inférieure à ± 1 %; il en résulte une erreur du même ordre sur α, β et γ.

Cette méthode d'étalonnage semble *a priori* peu maniable à cause de la présence dans les dérivées partielles des paramètres aérothermiques h et Θ de l'écoulement. Or des expériences réalisées avec des vitesses de 8 à 45 m/s et des températures de 290 à 330°K montrent que les courbes de E' en fonction de h à différents Θ se déduisent les unes des autres par translation parallèle à l'axe des ordonnées (*fig.* 1), qu'il en est de même des courbes de E' en fonction de φ à différents Θ et que les courbes de E' en fonction de Θ à différents h sont des droites parallèles. Dans ces conditions et à la précision de

leur détermination, soit $\pm 1\%$, $\partial E'/\partial H$ et $\partial E'/\partial \varphi$ sont indépendants de Θ et $\partial E'/\partial \Theta$ est indépendant de h et de Θ; ces résultats obtenus en utilisant directement h et non U entraînent des simplifications appréciables dans l'étalonnage des anémomètres.

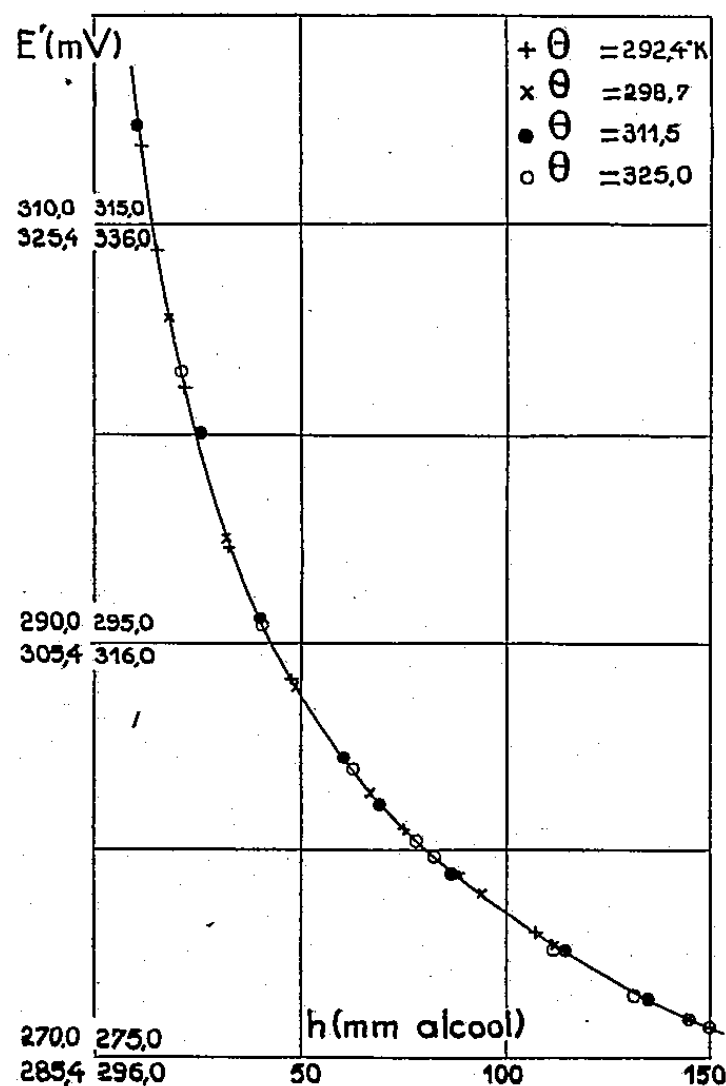


Fig. 1. — Pour l'échelle des E' prendre les valeurs :
en haut à gauche pour $\Theta = 292,4^\circ K$;
en haut à droite pour $\Theta = 298,7^\circ K$;
en bas à gauche pour $\Theta = 311,5^\circ K$;
en bas à droite pour $\Theta = 325,0^\circ K$.

Une comparaison numérique de ces résultats avec les lois d'échange de chaleur connues est difficile car elles s'appliquent essentiellement à des fils longs et perpendiculaires à l'écoulement; néanmoins le sens des conclusions est conservé, ce que nous constatons avec la loi de Kramers [8]

$$Nu = 0,39 + 0,51\sqrt{Re}.$$

(dans laquelle nous supposons qu'approximativement la conductivité et la viscosité de l'air varient proportionnellement à $\Theta^{0,80}$ et que le coefficient de variation de la résistivité du platine avec la température est 1/273), soit en traçant le réseau des courbes de E' en fonction de h à différents Θ, soit en comparant la variation $d\alpha/\alpha$ de α avec Θ à h constant et à U constant (pour $4 < Re < 25$, $\Theta = 300^\circ K$, $d\Theta = 40^\circ K$ et une surchauffe de 0,8 pour le fil, nous trouvons $-0,7\% < d\alpha/\alpha < 3,8\%$ à h constant et $4,8\% < d\alpha/\alpha < 11\%$ à U constant).

Précisons que les courbes de E′ en fonction de φ à différents h ou U ne font apparaître aucune simplification semblable; $|\beta|$ décroît avec h de façon analogue à $|\alpha|$.

Évolution d'une turbulence thermique sur l'axe longitudinal d'un convergent. — Des fluctuations de température d'environ 0,7° C sont produites par une grille à fils chauffants de maille M = 4 cm placée à 20 M de l'entrée d'un convergent ayant 16 de rapport de contraction et 12 M de longueur; elles sont mesurées par une chaîne d'amplification analogue à celle de ([6]) et avec des anémomètres à fil de platine peu chauffés pour lesquels E′ est une valeur approchée de γ à mieux de ± 1 %.

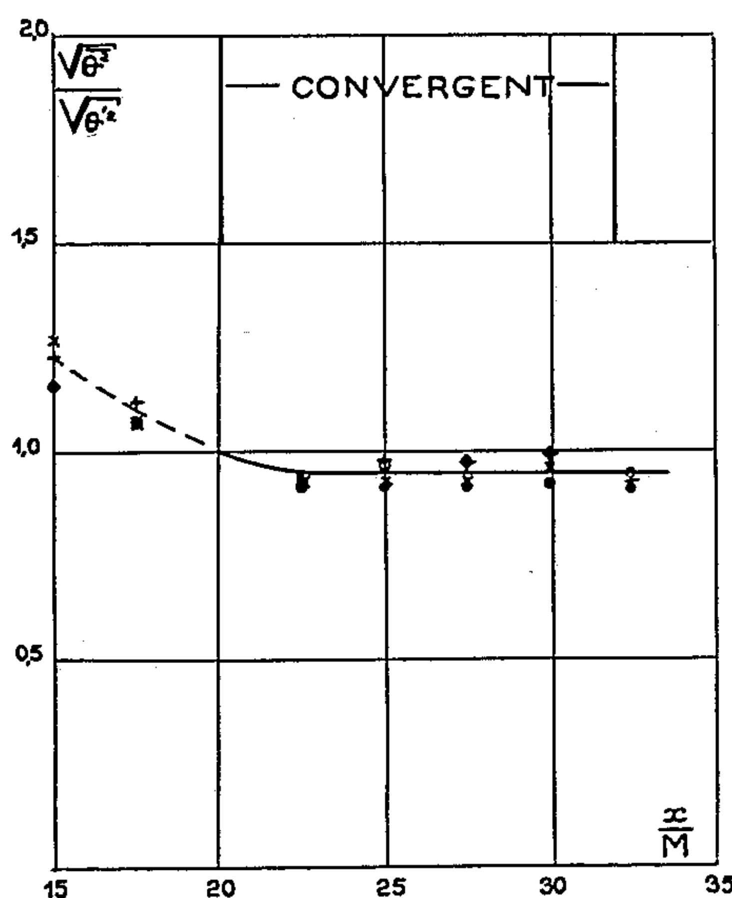


Fig. 2. — $\sqrt{\overline{\theta^2}}/\sqrt{\overline{\theta'^2}}$, valeur quadratique moyenne à l'abscisse x des fluctuations de température rapportée à la valeur à l'entrée du convergent.

La valeur quadratique moyenne des fluctuations de température semble rester constante pendant la traversée du convergent (*fig* 2), résultat différent de celui obtenu pour des fluctuations de vitesse.

(*) Séance du 2 juin 1958.

([1]) D. C. Collis, *J. A. S.*, 23, 1956, p. 697-698.

([2]) B. G. Van Der Hegge Zijnen, *Appl. Sc. Res.*, A 6, 1956, p. 129-140.

([3]) L. J. F. Broer, C. J. Hoogendoorn et A. Kortleven, *Appl. Sc. Res.*, A 7, 1957, p. 1-13.

([4]) H. Ashkenas, *Graduate School of Aeronautical Engineering Cornell University*, Ithaca, New-York, 1955.

([5]) B. G. Van Der Hegge Zijnen, *Appl. Sc. Res.*, A 7, 1958, p. 205-223.

([6]) L. S. G. Kovasznay, *Nat. Adv. Comm. Aeron. Techn. Rep.*, 1 209, 1954.

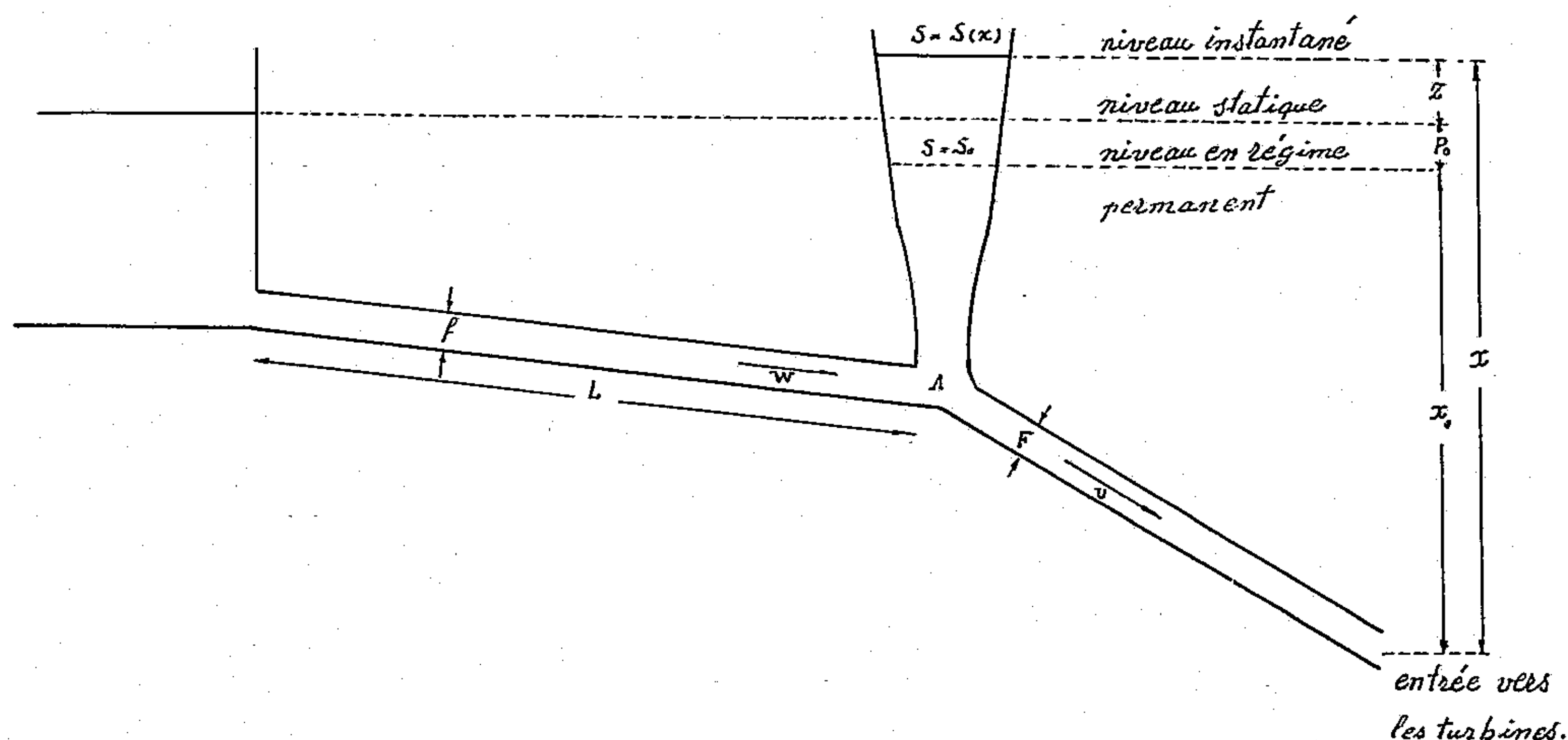
([7]) G. Comte-Bellot, et J. Mathieu, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2220.

([8]) Qui selon Van der Hegge Zijnen est correcte aux faibles nombres de Reynolds ([2]), ([3]).

HYDRAULIQUE. — *Oscillations dans les cheminées d'équilibre à section variable.* Note (*) de M. **Ali Gheyni**, transmise par M. Frans H. van den Dungen.

Moyennant certaines hypothèses sur la forme de la cheminée à section variable, il est possible d'étudier le problème des oscillations de surface. On peut donner également la forme convenable de la cheminée qui permettra la stabilité des oscillations pour toutes valeurs de débit en régime permanent, ainsi que l'allure du mouvement et la rapidité des amortissements des oscillations dans celle-ci.

Position du problème. — Le schéma de l'installation étudiée est représenté par la figure qui explicite une partie des notations utilisées.



Hypothèses. — On suppose une masse d'eau infinie à l'amont, et l'on néglige l'effet de la perte de charge dans la cheminée de section variable $S(x)$.

a. L'équation de continuité au nœud A

$$f w = FU + S\dot{x}. \tag{1}$$

L'équation dynamique appliquée au système canal d'amenée-cheminée d'équilibre

$$\frac{L}{g}\frac{dw}{dt} + z + P = 0, \tag{2}$$

où P est la perte de charge dans le canal d'amenée traduite en hauteur d'eau. On supposera

$$P = \frac{P_0}{w_0^2} w^2. \tag{3}$$

L'équation de réglage du débit

$$Qx = Q_0 x_0, \tag{4}$$

où Q_0 est la valeur du débit sous la chute x_0 en régime permanent et Q est la valeur du débit instantané sous la chute x.

D'après les équations (1), (2), (4) on trouve

$$(5)\quad \frac{Lf}{g}\left(S\ddot{x}+\frac{dS}{dx}\dot{x}-fw_0\frac{x_0\dot{x}}{x^2}\right)+f^2(x-x_0)+P_0\left[\left(\frac{fx_0}{x}+\frac{S\dot{x}}{w_0}\right)^2-f^2\right]=0.$$

Nous supposons $S(x)$ une fonction continue dérivable que nous développons en série

$$S(x)=S(x_0)+(x-x_0)\frac{dS}{dx(x_0)}+\ldots.$$

En posant $S(x_0)=S_0$, topologiquement on trouve (¹) que le point $(x=x_0, \dot{x}=0)$ est un point singulier de l'équation (5) et les conditions de stabilité se traduisent par

$$I_1=\frac{fgS_0x_0}{L}(x_0-2P_0)>0 \qquad \text{ou} \qquad P_0<\frac{x_0}{2},$$

$$I_2=fw_0-\frac{2P_0gx_0S_0}{Lw_0}\leqq 0 \qquad \text{ou} \qquad S_0\geqq\frac{fLw_0^2}{2P_0gx_0}.$$

La première condition est toujours satisfaite en pratique, donc

Quelle que soit la forme de la cheminée d'équilibre, la stabilité des oscillations ne dépend que de la valeur S_0 *à condition que la fonction* $S(x)$ *soit continue et continûment dérivable.* S_0 *étant la valeur de la section horizontale de la cheminée lorsque l'eau est en régime permanent.* Appelons section critique la section égale à $fLw_0^2/2P_0gx_0$, pour les différentes valeurs de Q_0 elle dépend seulement de x_0. On a donc $S_{cr}=A/x_0$ où $A=fLw_0^2/2P_0g$. Il s'ensuit que la forme de la cheminée qui donne une stabilité indifférente aux oscillations pour toutes valeurs de Q_0 se traduit par $S=A/x$. Par exemple pour une section circulaire

$$\pi y_{(x)}^2=\frac{A}{x} \qquad \text{ou} \qquad y=\frac{K}{\sqrt{x}} \qquad \text{avec} \quad K=\sqrt{\frac{fLw_0^2}{2\pi P_0 g}},$$

b. L'allure du mouvement dépend de Δ où

$$\Delta=\frac{I^2}{2}-4I_1=f^2w_0^2\left[\left(\frac{S_0}{S_{cr}}\right)^2-2\left(\frac{x_0}{P_0}-1\right)\frac{S_0}{S_{cr}}+1\right].$$

$\frac{S_0}{S_{cr}}$.	I_1.	I_2.	Δ.	Allure du mouvement.	
	+	+	+	Mouvement apériodique instable	
α					
	+	+	—	Oscillation instable	
1					mouvement périodique
	+	—	—	Oscillation stable	
β					
	+	—	+	Mouvement apériodique stable	

où

$$\alpha = \frac{x_0}{P_0} - 1 - \sqrt{\frac{x_0}{P_0}\left(\frac{x_0}{P_0} - 2\right)} \quad \text{et} \quad \beta = \frac{x_0}{P_0} - 1 + \sqrt{\frac{x_0}{P_0}\left(\frac{x_0}{P_0} - 2\right)}.$$

c. Amortissement. — En linéarisant l'équation (5) on trouve le « decrément logarithmique »

$$\mu = \exp \frac{2\pi}{\sqrt{\left(\frac{x_0}{P_0} - 2\right)\frac{2\nu}{(\nu - 1)^2} - 1}}$$

où $\nu = S_0/S_{cr}$ et μ désigne le rapport de deux amplitudes successives dans le cas où l'allure du mouvement dans la cheminée d'équilibre est une oscillation amortie.

d. En tenant compte d'une perte de charge dans la cheminée, que nous développons en série $r = \varphi(Q_c) = aQ_c + bQ_c^2 + \ldots$ ($r = 0$ pour $Q_c = 0$) où $Q_c = S\dot{x}$ (le débit entrant dans la cheminée). L'équation (5) devient

$$(5)' \quad \frac{fL}{g}\left\{\left(S\ddot{x} + \frac{dS}{dx}\dot{x}^2\right)[(x+\varphi)^2 - fw_0x_0\psi] - fw_0x_0\dot{x}\right\}$$
$$+ \frac{P_0}{w_0^2}[Sx_0(x+\varphi) + fw_0x_0]^2 + f^2(x+\varphi)^2(x - x_0 - P_0 + \varphi) = 0.$$

Le point $x = x_0$, $\dot{x} = 0$, est un point singulier de l'équation (5′) et les conditions de stabilité se traduisent par

$$I_1 = S_0x_0(x_0 - afw_0)(x_0 - 2P_0)\frac{fgx_0}{L} > 0,$$
$$I_2 = fw_0x_0 - \frac{2P_0gx_0^2S_0}{Lw_0} - \frac{aS_0fgx_0^2}{L} + \frac{2aP_0x_0S_0fg}{L} \leqq 0.$$

Il en résulte que dans I_1 et I_2 ainsi que $\Delta = I_2^2 - 4I_1$ la loi de perte de charge dans la cheminée intervient uniquement par la valeur a c'est-à-dire le coefficient du terme linéaire de φ. Les conditions de stabilité sont

$$a < \frac{fw_0}{x_0} \quad \text{et} \quad S_0 \geqq \frac{fLw_0^2}{2P_0gx_0\left[1 + \frac{afw_0}{2P_0}\left(1 - \frac{2P_0}{x_0}\right)\right]}.$$

on obtient dès lors une conclusion analogue à celle obtenue précédemment [2], [3].

(*) Séance du 2 juin 1958.

([1]) M. P. Hontoy et M. P. Janssens, *Les méthodes de L'analysis situs*. Extrait de la revue *H. F.*, 3, n° 6, 1956.

([2]) M. L. Sideriades, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 279.

([3]) L. Escande, *Publ. scient. et techn. Minist. Air*, 280, 1953, p. 115 et suiv.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Calcul de la partie imaginaire de l'amplitude de l'effet Delbruck*. Note de MM. **Marc Feix, Paul Kessler** et **Paul Nicourd**, transmise par M. Francis Perrin.

Un calcul approché des deux expressions obtenues précédemment pour la partie imaginaire de l'amplitude de l'effet Delbruck a été effectué à l'aide d'un ordinateur I. B. M. 650.

Dans une Note précédente [1], nous avions établi l'expression de la partie imaginaire de l'amplitude de l'effet Delbruck dans les deux cas (polarisation parallèle au plan de diffusion, polarisation perpendiculaire) sous forme d'intégrales quintuples.

Le calcul de ces deux intégrales a été effectué pour $k = 2{,}62$ MeV et quatre valeurs de θ (demi-angle de diffusion), à l'aide d'un ordinateur I. B. M. 650, en utilisant la « méthode de Monte-Carlo ». Ce procédé consistait à calculer la valeur de l'intégrand en un millier de points du volume d'intégration à cinq dimensions, à faire la moyenne de ces valeurs et à multiplier par le volume. La méthode donne des résultats approchés à environ 10 % près, ce qui nous a paru suffisant pour nos besoins.

Les résultats sont les suivants (a^{D}_{im} en unités $Z^2\alpha^2 r_0$) :

θ.....	0°.	15°.	30°.	45°.
a^{D}_{im} (pol. ∥)	$0{,}248 \pm 0{,}023$	$0{,}082 \pm 0{,}006$	$0{,}031 \pm 0{,}003$	$0{,}020 \pm 0{,}002$
a^{D}_{im} (pol. ⊥)....	$0{,}239 \pm 0{,}031$	$0{,}058 \pm 0{,}006$	$0{,}011 \pm 0{,}003$	$0{,}000 \pm 0{,}001$

Dans ce tableau, les erreurs à craindre ont été établies chaque fois d'après l'écart quadratique moyen.

Notons que pour le cas de la diffusion en avant ($\theta = 0$) où l'intégration a pu être effectuée de façon analytique, le résultat exact est

$$a^{D}_{im}(\text{pol.}\parallel) = a^{D}_{im}(\text{pol.}\perp) = 0{,}265,$$

en bon accord avec nos résultats approchés.

Les valeurs obtenues dans les deux cas (parallèle et perpendiculaire) étant régulièrement décroissantes à partir de l'angle de diffusion nul, on peut interpoler pour les angles intermédiaires.

Confrontés avec l'expérience, nos résultats sont malheureusement trop petits, d'un ordre de grandeur, pour expliquer complètement l'écart entre la courbe expérimentale donnant les sections efficaces de diffusion élastique des photons et la courbe théorique correspondant à l'addition des effets Rayleigh et Thomson.

Le fait de connaître la partie imaginaire de l'amplitude de l'effet Delbruck autorise l'espoir de pouvoir calculer la partie réelle grâce à l'emploi de formules de dispersion.

[1] P. Kessler et P. Eberhard, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1599.

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Sur la mesure de la valeur de crête d'une impulsion en haute tension.* Note (*) de M. **Georges Giralt**, transmise par M. Charles Camichel.

Deux dispositifs de mesure sont proposés en vue de la détermination de la valeur de crête d'une impulsion. Le premier s'inspire de la mesure de la valeur de crête des hautes tensions périodiques; son utilisation se limite à des impulsions de forme simple qu'on précise. Le second, par contre, essentiellement nouveau, peut être appliqué quelle que soit la forme de l'onde.

La mesure des tensions de crête en régime non périodique ou impulsionnel n'est guère effectuée à l'heure actuelle que par l'intermédiaire du spintermètre dont on connaît la dispersion et les difficultés d'emploi. Nous proposons ci-dessous deux méthodes de mesure dont nous préciserons les avantages et les conditions d'application.

1° *Méthode du courant de capacité redressé.* — Il s'agit de l'extension au cas d'une impulsion isolée du dispositif de mesure de la valeur de crête d'une haute tension périodique, dont nous avons décrit une réalisation dans une précédente Note ([1]). Le galvanomètre B (*fig.* 1) fonctionne en balistique et peut être gradué en volts de crête à la condition restrictive que la dérivée par rapport au temps dV/dt de la tension impulsionnelle V ne change de signe qu'une seule fois.

En effet, la charge q_b qui traverse la balistique est, dans cette hypothèse, donnée par la relation

(1) $$q_b = \int_0^{V_c} \frac{dV}{dt}\, dt = CV_c$$

avec

(2) $$C = \left| C_{12}\left(1 - \frac{C_{11}}{2C'}\right)\right|.$$

Dans cette dernière expression, C_{12} représente le coefficient d'influence de l'armature 2 sur l'armature 1 du condensateur, C_{11} la capacité propre de l'armature 1 et C' la capacité d'entrée du câble de longueur l.

En adoptant pour C la valeur déduite de la relation (2) on montre que l'erreur relative $\Delta V_C/V_C$ introduite dans la mesure par la présence de l'anneau de garde est toujours inférieure à $C_{11}/2C'$.

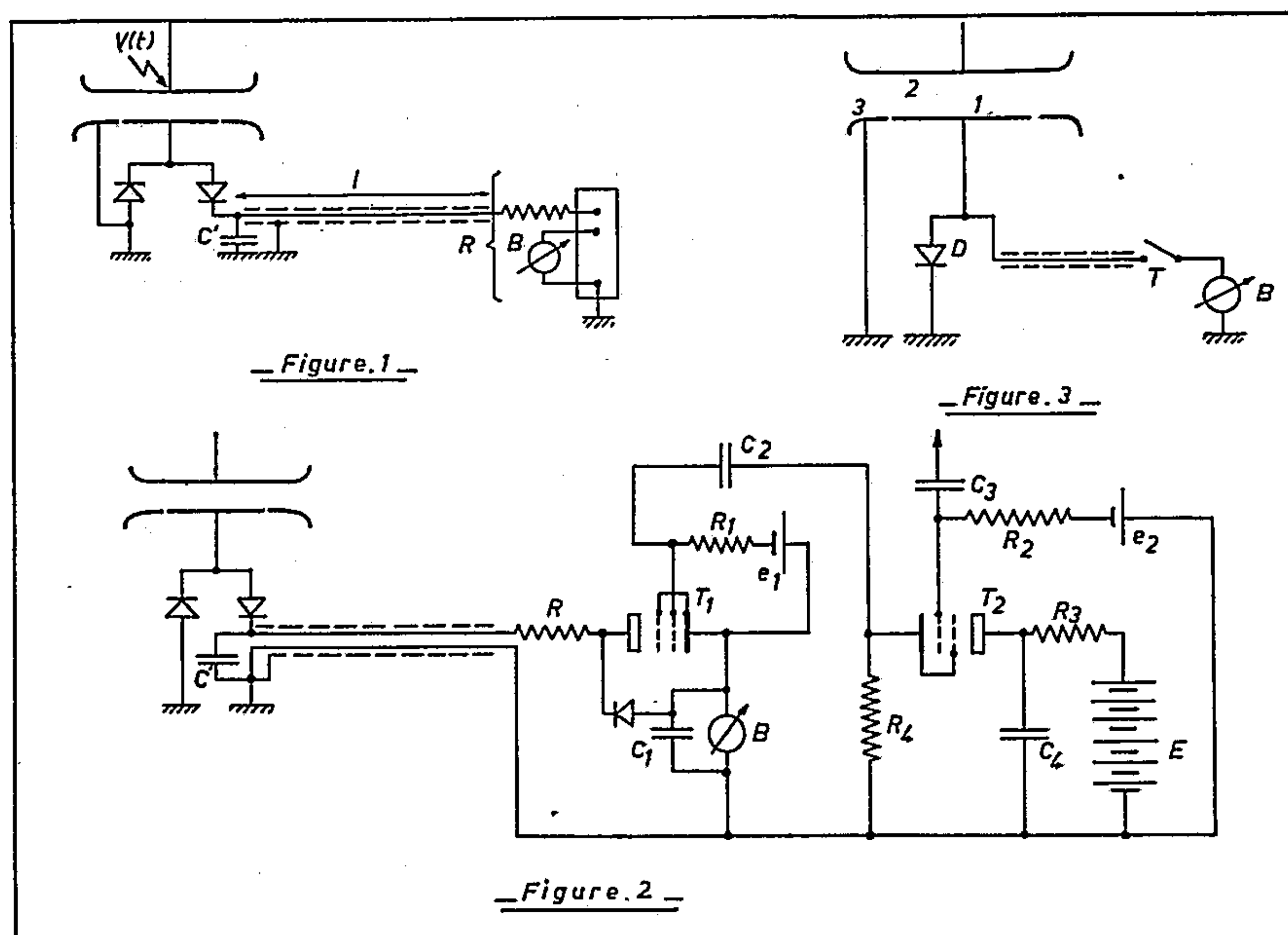
Examinons deux autres causes d'erreur possibles :

a. Lorsque l'impulsion haute tension est une onde de choc à front très raide, des oscillations électriques peuvent se produire le long du câble.

Pour qu'aucune charge autre que q_b ne traverse le circuit du galvanomètre, il faut et il suffit que la tension V' aux bornes de C' ne devienne jamais négative. On démontre que cette condition est remplie si l'on a $C' \geqq 2C_l$

et $R \geqq Z_c$, C_l étant la capacité du câble de longueur l et Z_c son impédance caractéristique.

b. L'air contient dans les conditions normales quelques milliers de paires d'ions par centimètre cube, qui pourront conduire lors de l'application de l'impulsion à des courants de conduction non négligeables venant renforcer l'action des effluves possibles. Si le condensateur est convenablement réalisé, la quantité d'électricité ainsi conduite est cependant négligeable. Pour une onde de choc 1/50 celle-ci est inférieure à 2.10^{-10} Cb dans l'appareil que nous utilisons.



L'emploi du dispositif schématisé sur la figure 1, sera cependant difficile dans beaucoup de cas où l'onde de haute tension est accompagnée de parasites de faible amplitude mais de fréquence élevée : le courant de capacité correspondant provoque alors une dérive importante du zéro du balistique et c'est ce qui a lieu le plus souvent lorsque les ondes sont produites par un générateur de choc utilisant un redresseur mécanique.

Pour éviter cet inconvénient, nous avons mis au point un dispositif de couplage et de découplage du galvanomètre balistique, basé sur une utilisation particulière des triodes à gaz (2); un thyratron ne met l'appareil en circuit que lorsqu'une impulsion haute tension est appliquée au condensateur de mesure (*fig*. 2).

2. *Méthode du blocage de la charge maximum.* — La méthode précédemment exposée a le grave inconvénient de ne s'appliquer qu'aux impulsions pour lesquelles dV/dt ne change de signe qu'une seule fois. Le second dispo-

sitif que nous proposons (*fig.* 3) est d'un emploi absolument général et permet la mesure de la valeur de pointe d'une impulsion quelle que soit sa forme, et en particulier le nombre ou l'amplitude des maxima intermédiaires.

En effet, la charge q_1 qui apparaît sur l'armature du condensateur, s'écrit

(3) $$q_1 = C_{11} V_1 + C_{12} V_2 + \varepsilon,$$

ε étant négligeable si l'anneau de garde, complété d'un plateau de garde ([3]), des dimensions convenables.

Considérons les deux possibilités suivantes :

a. L'interrupteur T est ouvert :

La diode D peut annuler le potentiel V_1 de l'électrode 1 chaque fois qu'on a $dV_2/dt > 0$ par conséquent, la charge totale de l'électrode 1 est donnée à chaque instant par

(4) $$q_1(t) = C_{12} V_{2M},$$

avec V_{2M} tension maximum appliquée à l'électrode 2 jusqu'à l'instant t.

En portant cette valeur dans (3), il vient

(5) $$V_1 = \frac{C_{12} \, |\Delta V_2|_M}{C_{11}}.$$

La capacité propre C_{11} pouvant être aussi élevée qu'on veut, la relation (5) montre qu'il est toujours possible de limiter la tension V_1 à une valeur compatible avec la tension inverse limite de la diode D.

b. L'interrupteur T est fermé :

Dans ce cas : $V_1 \equiv 0$, donc $q_1 = C_{12} V_2$.

Soit Δq la charge transmise à B à l'instant t_1 où l'on ferme T. Il vient

$$\Delta q = C_{12} [V_{2M} - V_2(t_1)].$$

Si l'on choisit un instant t_1 tel que l'impulsion soit écoulée, c'est-à-dire $V_2(t_1) = 0$ il reste

(6) $$\Delta q = C_{12} V_C.$$

La relation (6) nous permet par conséquent d'affirmer que le dispositif proposé, mesure en toute rigueur le maximum-maximorum V_C d'une impulsion, quelle que soit sa forme. Elle permet en outre de graduer linéairement l'appareil de mesure en volts de crête.

(*) Séance du 28 mai 1958.

([1]) J. Lagasse et G. Giralt, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 442.

([2]) J. Lagasse, R. Lacoste et G. Giralt, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 412.

([3]) R. Lacoste et G. Giralt, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 321.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le caractère radicalaire du noir de carbone.* Note de MM. **Jean-Baptiste Donnet** et **Gaston Henrich**, présentée par M. Jacques Duclaux.

1. *Dosage des centres accepteurs superficiels.* — Il a été signalé ces dernières années ([1]), ([2]), ([3]), ([4]) que le noir de carbone présente en surface des électrons célibataires susceptibles de se lier avec l'électron disponible d'un radical libre pour donner une liaison covalente de type habituel. Si une telle réaction se produit, le noir de carbone agit lui-même comme un véritable radical libre, un « macropolyradical ». Étant donné ses dimensions et l'absence de mobilité qui en résulte, nous croyons toutefois qu'il vaut mieux parler « d'accepteur de radicaux libres ».

Une certaine discordance existait parmi les auteurs qui avaient observé ce phénomène et dans certains cas des interprétations discutables des faits expérimentaux ont été proposées ([5]).

Nous avons cherché à confirmer la création d'un lien chimique entre un radical libre et le noir en mettant en présence du noir de carbone et des radicaux libres portant des atomes faciles à doser chimiquement tels que l'azote ou le chlore, puis en dosant le nombre de radicaux fixés après une durée de contact variable.

On sait que le 2.2'-azobisisobutyronitrile (azo-bis) est susceptible de se décomposer thermiquement en donnant des radicaux libres contenant un atome d'azote par radical et auxquels on a attribué la formule $(CH_3)_2C^*(CN)$ ([6]). Afin de vérifier la fixation de ces radicaux sur le noir de carbone, il a été préparé des solutions benzéniques contenant 15 % « d'azo-bis » et dans lesquelles on a dispersé par une agitation vigoureuse 10 g de noir « Philblack 0 » ([9]) pour 300 ml de solution, ces solutions ont été portées à 80° C sous agitation.

L'expérience montre que dans ces conditions, il y a fixation sur le noir de carbone de produits contenant de l'azote. On a cherché à éliminer ces produits par lavage et extraction au benzène bouillant, solvant de l'azo-bis et il a été constaté qu'après 24 h d'extraction, le taux d'azote fixé au noir demeurait constant, quelle que soit la durée ou le mode d'extraction qu'on pratique par la suite.

Il semble donc que des radicaux contenant de l'azote et provenant de la décomposition thermique de l'azo-bis se sont fixés en surface du noir.

La quantité d'azote lié augmente si l'on augmente la durée du traitement à l'azo-bis ou si l'on répète ce traitement et elle tend vers une limite qui est

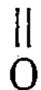
atteinte en moyenne après trois traitements successifs à l'azo-bis. Quatre séries d'essais successifs dans lesquels on a chaque fois répété les traitements à l'azo-bis suivis de l'extraction au benzène bouillant jusqu'à taux constant en azote ont donné un taux d'azote parfaitement reproductible et égal à $3,4 \pm 0,2$ mg d'azote par gramme de noir traité.

Ce résultat permet de calculer que 1 g de noir Philblack 0 contient en moyenne $1,47.10^{20}$ centres accepteurs. La surface spécifique du Philblack 0 étant de 80 m^2/g on voit qu'il y a, en moyenne, $1,83.10^{18}$ centres accepteurs par mètre carré de surface libre.

Nous avons cherché à recouper ce résultat avec un autre type de radical libre et nous avons utilisé le méta-méta dichloroperoxyde de benzoyle (M.M.D.P.B.) qui par décomposition thermique donne des radicaux libres portant deux atomes de chlore par radical.

La technique utilisée est la même que ci-dessus, après contact à 75°C avec le M.M.D.P.B. on purifie le noir des produits absorbés par extraction prolongée et répétée et à partir du chlore chimiquement fixé qui ne s'élimine pas à l'extraction benzénique on trouve que cette quantité correspond à $1,83.10^{20}$ centres accepteurs par gramme ou encore $2,39.10^{18}$ centres par mètre carré.

Enfin une autre série d'essais a porté sur la fixation de radicaux lauroyl : $(C_{11}H_{23})$—C—O* obtenus par décomposition thermique du peroxyde de

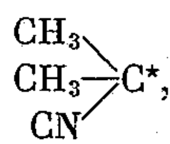


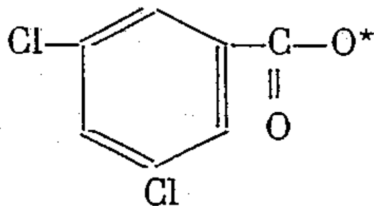
lauroyle chauffé à 75°C en présence de noir de carbone.

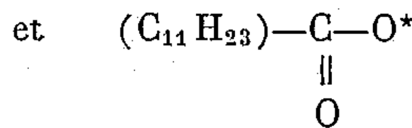
Ici encore, l'élimination des réactifs simplement adsorbés en surface du noir a été faite avec grand soin par extraction poussée à l'acétone et au méthanol à reflux.

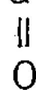
La quantité de radicaux lauroyl fixés en surface du noir a été calculée à partir de la teneur en hydrogène des noirs traités, teneur mesurée par microdosage élémentaire carbone/hydrogène. On trouve qu'après saturation de tous les sites actifs, on passe de 0,36 à 1,07 % en hydrogène, ce qui correspond à $1,86.10^{20}$ radicaux lauroyl par gramme de noir ou encore à $2,32.10^{18}$ radicaux fixés par mètre carré de noir.

La concordance entre les résultats obtenus avec des radicaux aussi différents dans leur nature, leur réactivité et leurs dimensions que peuvent l'être









est très satisfaisante et il est également intéressant de rapprocher ces résultats de celui obtenu par V. A. Garten [1] qui, en dosant le nombre de radicaux HN=⟨⟩—⟨⟩*—NH_2 fixés sur le noir, a trouvé pour un noir HAF de

même type et de même surface spécifique que celui utilisé dans nos expériences une teneur de $2,3.10^{18}$ centres accepteurs par mètre carré.

Nous considérons donc comme établi le caractère accepteur de radicaux libres du noir de carbone.

Il ne faudrait cependant pas en déduire que le noir de carbone devrait de ce fait être capable d'initier une polymérisation radicalaire l'expérience montre qu'il n'en est rien et qu'il est un inhibiteur de polymérisation très efficace stoppant la croissance des chaînes radicalaires venues se fixer à sa surface.

Ce comportement est sans doute à attribuer à la stabilisation par résonance des électrons libres superficiels du noir de carbone dont la structure est du type aromatique et pour lequel doit pouvoir jouer le même mécanisme que celui qui est connu dans le cas des radicaux du type polyphényl et qui a pour effet de stabiliser ces radicaux au point qu'ils peuvent être utilisés comme colorants.

L'existence de radicaux libres en surface du noir de carbone qui devient de ce fait un véritable « piège à radicaux libres » explique parfaitement les faits expérimentaux connus par ailleurs (7) et aussi la protection conférée par le noir au polyéthylène contre la dégradation ou l'oxydation photochimique (8), phénomènes qui procèdent certainement par l'intermédiaire de mécanismes radicalaires.

(1) V. A. Garten, *Nature* 173, 1954; V. A. Garten et G. K. Sutherland, *Proc. Third Rubb. Techn. Conf.*, 1954.
(2) M. Szwarc, *J. Polym. Sc.*, 19, 1956, p. 589.
(3) P. Smith, *J. Polym. Sc.*, 21, 1956, p. 143.
(4) M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 4344.
(5) J. W. Watson, *Transaction of the Institution of the Rubber Industrie* 32, 1956, p. 204-217.
(6) A. F. Bickel et W. A. Waters; *J. Chem. Soc.*, 1950, (1952), 1764, 4664.
(7) S. H. Maron, W. von Fischer, W. M. Ellslager, G. Sarvadi, *J. Polym. Sc.*, 19, 1956, p. 29.
(8) *Chem. Eng. News.*, 33, 1955, p. 5091.
(9) Noir de carbone type HAF de la Société Godfrey L. Cabot, Boston (USA).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le spectre hertzien d'orientation du méthyl-3 isopropyl-2 butanol-1.* Note (*) de M. **Robert Wemelle**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Les différents domaines de dispersion du méthyl-3 isopropyl-2 butanol-1 (à l'état liquide) sont examinés à des températures comprises entre — 65 et +45°C dans la bande de fréquence 100 Hz — 10 000 MHz.

Poursuivant notre étude de la corrélation entre les propriétés diélectriques et la structure de quelques alcools isomères en C_8 (1), nous présentons les

résultats obtenus avec le méthyl-3 isopropyl-2 butanol-1, entre 100 Hz et 10 000 MHz dans un intervalle de température compris entre — 65 et + 45°C.

L'échantillon examiné a été préparé par formylation du diméthyl-2.4 pentène-2, hydrogénation de l'aldéhyde obtenu et purification de l'alcool résultant.

L'analyse des résultats a été effectuée, suivant les cas, soit par les représentations $\varepsilon' = \varphi(f\varepsilon'')$ et $\varepsilon' = \varphi(\varepsilon''/f)$ proposées par R. H. Cole (2), soit le diagramme circulaire $\varepsilon'' = \varphi(\varepsilon')$ de K. S. Cole et R. H. Cole (3).

On observe un *premier domaine de dispersion* pour lequel les deux premières relations sont linéaires, et correspondant, par conséquent, à un phénomène à *temps de relaxation unique*.

La variation, en fonction de la température, des paramètres caractérisant ce domaine apparaît dans le tableau I.

TABLEAU I.

Température (°C)	$\varepsilon'_{0,1}$.	$f_{c,1}$ (MHz).	$\varepsilon'_{\infty,1}$.
+ 45	8,78	253	3,60
+ 25	9,83	93	3,60
0	12,20	23,4	3,60
— 25	15,25	4,11	3,60
— 45	17,80	0,675	3,60
— 65	20,24	0,102	3,60

En retranchant des valeurs expérimentales les valeurs calculées à partir des données de ce tableau, on obtient les valeurs de ε' et ε'' correspondant à *un second domaine de dispersion;* ces valeurs ne satisfont plus à des représentations linéaires et la construction des diagrammes circulaires de K. S. Cole et R. H. Cole permet alors de déterminer l'importance de la distribution du temps de relaxation.

La détermination de ce domaine à 45° C est peu précise, la fréquence critique étant supérieure à 10 000 MHz.

Le tableau II indique les valeurs de $\varepsilon'_{0,2}$, $f_{c,2}$, $\varepsilon'_{\infty,2}$ et α (caractérisant la distribution des temps de relaxation).

TABLEAU II.

Température (°C).	$\varepsilon'_{0,2}$.	$f_{c,2}$ (MHz).	$\varepsilon'_{\infty,2}$.	α.
+25	3,60	5 888	2,45	0,23
0	3,60	1 390	2,46	0,23
—25	3,62	266	2,46	0,23
—45	3,65	53	2,48	0,23
—65	3,70	8,5	2,50	0,23

On remarquera que α semble, ici, indépendant de la température.

Un *troisième domaine* apparaît, pour les températures inférieures à —25°C, en soustrayant des valeurs expérimentales les contributions des domaines précédents.

L'étendue de ce domaine est faible et la *distribution du temps de relaxation* y reste du *même ordre de grandeur* que pour le second domaine.

TABLEAU III.

Température (°C).	$\varepsilon'_{0,3}$.	$f_{c,3}$ (MHz).	$\varepsilon'_{\infty,3}$.	α.
—45.............	2,48	4355	2,20	0,22
—65.............	2,50	1172	2,20	0,24

La représentation de Log f_c en fonction de 1/T permet, selon les conceptions d'Eyring ([4]), d'obtenir la valeur de l'énergie d'activation E du processus de relaxation pour chaque domaine de dispersion :

E_1...................	9,32 kcal/mole
E_2...................	8,98 »
E_3...................	6,22 »

Des mesures, actuellement en cours, sur un autre isomère, l'isopropyl-2 pentanol-1, nous permettront de donner ultérieurement une comparaison des spectres d'orientation de quatre alcools primaires en C_8. En attendant l'achèvement de ces mesures, les tableaux IV et V rappellent les résultats obtenus par différents auteurs sur l'octanol normal et l'éthyl-2 hexanol-1.

TABLEAU IV. — *Octanol.*

Température (°C).	Domaine 1.			Domaine 2.			Domaine 3.		
	ε'_0.	f_c.	ε'_∞.	ε'_0.	f_c.	ε'_∞.	ε'_0.	f_c.	ε'_∞.
+50.....	–	–	–	–	–	–	2,56	100 000	2,17 ([5])
+49.....	7,80	380	3,10 ([6])	–	–	–	–	–	–
+25.....	9,85	117	3,10 ([6])	–	–	–	–	–	–
+20.....	10,35	90	3,05 ([7])	3,05	500	2,35 ([7])	2,52	60 000	2,21 ([4])
+20.....	10,30	–	3,10 ([6])	3,10	–	2,39 ([8])	–	–	–
+ 0,7...	12,00	31,5	3,10 ([6])	–	–	–	–	–	–
0.....	–	–	–	–	–	–	2,48	4 285	2,24 ([5])
—15.....	13,40	14,5	3,10 ([6])	–	–	–	2,46	3 333	2,30 ([5])

TABLEAU V ([1]). — *Éthyl-2 hexanol-1.*

Température (°C).	Domaine 1.			Domaine 2.			Domaine 3.		
	ε'_0.	f_c.	ε'_∞.	ε'_0.	f_c.	ε'_∞.	ε'_0.	f_c.	ε'_∞.
+45.....	6,44	390	3,10	–	–	–	–	–	–
+25.....	7,58	100	3,10	–	–	–	–	–	–
0.....	10,44	15,5	3,10	3,10	254,7	2,47	–	–	–
—25.....	14,45	1,4	3,10	3,13	36,3	2,47	2,47	3 500	2,17
—45.....	17,80	0,155	3,10	3,28	4,97	2,46	2,46	935	2,18
—65.....	20,90	0,0166	3,10	3,64	0,50	2,49	2,61	240	2,20

Les fréquences critiques sont indiquées en mégahertz.

(*) Séance du 28 mai 1958.
(1) R. Wemelle, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 775.
(2) R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 493.
(3) K. S. Cole et R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, 9, 1941, p. 341.
(4) Glasstone-Eyring, *Theorie of rate process*, Mc Graw Hill, 1941, p. 547.
(5) C. Brot, *Thèse Doctorat*, Paris, 1956.
(6) Mme Dalbert, *Thèse Doctorat*, Paris, 1952.
(7) A. Lebrun, *Thèse Doctorat*, Lille, 1953.
(8) Bruma, *Thèse Doctorat*, Paris, 1952.

ÉTATS DE SURFACE. — *Sur une action possible de l'air sur les couches très minces d'argent.* Note (*) de M. **Jean Trompette**, transmise par M. Jean Cabannes.

En supposant que l'action de l'air sur les couches très minces d'argent, provoque un déplacement des petits grains de métal sur le support jusqu'à ce qu'ils s'agrègent à des grains plus gros, on retrouve, en prenant pour base une théorie due à David (3), les résultats expérimentaux déjà signalés (1).

Dans une Note récente (1) nous avons montré que l'action de l'air sur les couches très minces d'argent, déposées par projection thermique sur un support en quartz cristallin, se manifestait par un déplacement des minima du facteur de transmission T et du facteur de réflexion dans le support R′ et du maximum du facteur de réflexion de R vers les grandes longueurs d'onde. Nous avions signalé que les phénomènes n'étaient pas réversibles, c'est-à-dire que T, R et R′ ne revenaient pas à leur valeur initiale lorsqu'on replaçait la lame dans le vide. Ceci laisserait supposer qu'il ne s'agit pas d'un phénomène réversible d'absorption de gaz par le métal.

Comme il s'agit ici de couches très minces dont l'épaisseur « massique », obtenue par pesée, est de l'ordre de 5 mμ, il est impossible de déterminer les constantes optiques et l'épaisseur réelle avec une erreur inférieure à 20 %. On ne peut par conséquent dire d'une façon certaine comment varient ces grandeurs lorsque la lame passe du vide dans l'air. Nous avons donc essayé de retrouver les résultats expérimentaux en faisant un certain nombre d'hypothèses sur la structure d'une lame très mince. Nous avons choisi pour cela une lame déjà étudiée dans l'air (2).

Supposons que la couche métallique, déposée sur la lame de quartz, est constituée par de petits cristallites séparés, et que les constantes optiques du métal, dans chaque microcristallite, sont égales à celles du métal massif. Supposons, de plus, que les grains de métal sont des ellipsoïdes de révolution, dont l'axe est perpendiculaire au plan du support. Ces ellipsoïdes sont petits devant la longueur d'onde et ils sont caractérisés par une ellipticité b/a, rapport du grand axe au petit axe. Il est évident que ce schéma ne représente

qu'imparfaitement la réalité, il ne faut voir là qu'une idéalisation de la forme des grains destinée à rendre possible le calcul des constantes optiques de la couche comme l'a déjà fait E. David [3].

Dans un article récent nous avons montré, avec R. Philips [2] que la variation avec la longueur d'onde des constantes optiques de l'argent en couches très minces peut s'expliquer de cette façon, et nous avons pu, pour quatre de nos lames les plus minces, calculer la repartition des ellipsoïdes en fonction de f; f étant dans la théorie de David une fonction de b/a donnée par

$$f=\frac{1}{2}\mu_0(\mu_0^2+1)\left(\frac{\pi}{2}-\operatorname{arctg}\mu_0-\frac{\mu_0}{\mu_0^2+1}\right) \qquad \text{avec} \quad \mu_0=\frac{1}{\left(\frac{a}{b}\right)^2-1}.$$

La courbe en trait plein de la figure 1 donne la distribution $g(f)$ calculée pour la lame la plus mince placée dans l'air

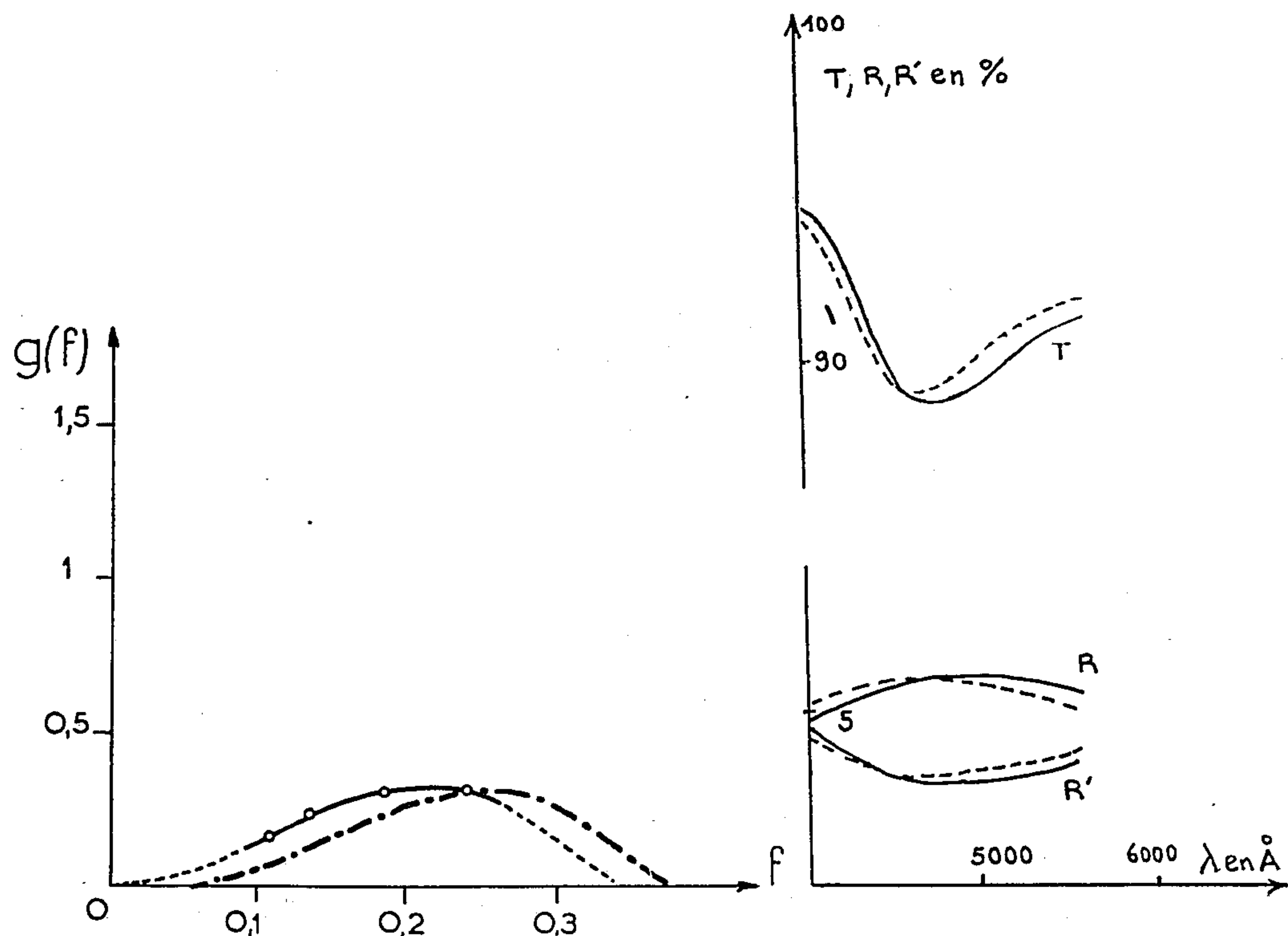


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Courbe représentative de la fonction $g(f)$ pour une lame très mince d'argent placée dans l'air (traits pleins) et dans le vide (traits discontinus).

Fig. 2. — Courbes donnant T, R, et R' dans le vide (traits discontinus) et dans l'air (traits pleins).

Pour expliquer les variations des propriétés de la couche, supposons que l'action de la pression atmosphérique a pour effet de déplacer les cristallites les plus petits sur le support jusqu'à ce qu'ils s'agglomèrent à des grains plus

gros. Les couches très minces sont peu adhérentes et, pour des microcristallites d'un diamètre inférieur à 5 mμ environ, on peut envisager que les chocs des molécules d'air sur l'un d'eux admettent une résultante non nulle. Le grain est ainsi soumis à une sorte de mouvement Brownien à deux dimensions.

En résumé, nos hypothèses conduisent à supposer que l'épaisseur de la couche ne varie pas, ainsi que son coefficient de remplissage

$$q = \frac{\text{Volume réel occupé par le métal}}{\text{Volume de la lame mince}}, \qquad q = \int_0^1 g(f)\,df$$

alors que $g(f)$ varie de telle façon qu'il y a moins d'ellipsoïdes aplatis dans le vide que dans l'air. Nous avons déduit la courbe donnant $g(f)$ dans le vide de la courbe en trait plein, c'est-à-dire de la courbe relative à la lame dans l'air, par une translation vers les grandes valeurs de f. Partant de ces courbes données par la figure 1 nous avons calculé les constantes optiques de la couche pour plusieurs longueurs d'onde dans le vide et dans l'air, au moyen des formules établies par E. David :

$$\nu^2 - \varkappa^2 - \varepsilon_a = \int_0^1 \varepsilon_a g(f) \frac{A\varepsilon_a + f(A^2 + B^2)}{f^2(A^2 + B^2) + 2fA\varepsilon_a + \varepsilon_a^2}\,df$$

et

$$2\nu\varkappa = \int_0^1 g(f) \frac{B\varepsilon_a^2\,df}{f^2(A^2 + B^2) + 2fA\varepsilon_a + \varepsilon_a^2}.$$

Dans ces formules

$$A = \nu_\infty^2 - \varkappa_\infty^2 - \varepsilon_a, \qquad B = 2\nu_\infty\varkappa_\infty;$$

ν, indice de réfraction de la couche;
$\varkappa$, indice d'extinction de la couche;
ν_∞, indice de réfraction du métal massif;
$\varkappa_\infty$, indice d'extinction du métal massif;

$$\varepsilon_a = \frac{1}{2}(n_3^2 + n_1^2),$$

n_1, indice de l'air ou du vide $= 1$;
n_3, indice du support.

Avec les indices ainsi déterminés, nous avons calculé T, R et R′ avec les formules approchées données par Schopper [4]. La figure 2 montre les résultats obtenus. Les courbes en traits pleins sont déduites des indices de la lame dans l'air et les courbes en traits discontinus de ceux que la lame est supposée avoir dans le vide. On retrouve bien ainsi les faits expérimentaux signalés précédemment [1].

Il est bien évident que les hypothèses faites n'ont pas la prétention d'expliquer complètement les phénomènes, car on a négligé une variation possible de l'épaisseur de la couche et des indices de réfraction et d'extinction dans les

grains de métal. Elles ont cependant l'avantage de rendre compte d'une façon simple des faits expérimentaux.

(*) Séance du 2 juin 1958.

(1) J. Trompette, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 753.

(2) R. Phillips et J. Trompette, *J. Phys. Rad.*, 18, 1957, p. 92.

(3) E. David, *Z. Physik*, 114, 1938, p. 389.

(4) H. Schopper, *Z. Physik*, 130, 1951, p. 565.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Relations d'orientation entre une phase γ instable et la phase α résultant de la déformation plastique de celle-ci. Modalités du revenu de cette phase α.* Note (*) de MM. **Paul Bastien** et **René Margerand**, présentée par M. Albert Portevin.

L'utilisation des figures de corrosion permet de retrouver la relation d'orientation $\langle 110 \rangle_\gamma \rightarrow \langle 111 \rangle_\alpha$ précédemment obtenue par rayons X. Le revenu de la phase α, résultant d'une déformation plastique, se fait par germination et croissance et conduit à une phase austénitique désorientée.

Dans une précédente Note (1), nous avons indiqué comment, dans les aciers austénitiques à 18 % de chrome et 8 % de nickel instables, une déformation plastique à froid provoque la formation d'une quantité importante de phase α aux dépens de la phase γ. La diffraction des rayons X nous a permis de démontrer qu'il existe une relation d'orientation entre ces deux constituants.

Nous avons poursuivi cette étude en vue de :

a. mettre en évidence par la micrographie, la formation de la phase α d'écrouissage dans l'austénite déformée, en vue de retrouver, si possible, une confirmation des relations d'orientation précédemment mises en évidence;

b. pousser plus loin l'étude du revenu de cette phase α, concurremment par la micrographie et la diffraction des rayons X.

En ce qui concerne le premier objectif, la difficulté micrographique est de mettre en évidence la constitution d'un grain γ extrêmement déformé; l'utilisation d'un grossissement supérieur à $\times$ 1800 et d'une attaque électrolytique à l'acide oxalique permet de distinguer la phase α, colorée en gris, de la phase γ demeurée blanche, mais sillonnée de lignes sombres marquant la déformation des grains. Les plages de phase α ont une surface extrêmement perturbée, en relation avec leur formation avec augmentation de volume; elles s'allongent toujours dans le sens des bandes d'austénite déformée et les deux phases sont entremêlées (*fig.* 1).

L'attaque précitée permet également d'obtenir des figures de corrosion

dans les deux phases situées à l'intérieur d'un même grain d'austénite déformé; assez petites, un grossissement de × 2 350 convient bien à la mise en évidence de leur géométrie. Dans la phase γ, les figures obtenues sont, en général, bien formées et l'acide oxalique, qui produit une dissolution préférentielle suivant les plans (100), donne de belles figures carrées, à fond plat. Dans la phase α, les figures de corrosion sont à contours moins nets, du fait de la forte perturbation de la surface, cependant leur forme et leur orientation relative (*fig.* 2), nous ont permis de vérifier la relation d'orientation précédemment trouvée [1] dans le cas d'une déformation de compression :

$$\langle 110 \rangle_\gamma \to \langle 111 \rangle_\alpha.$$



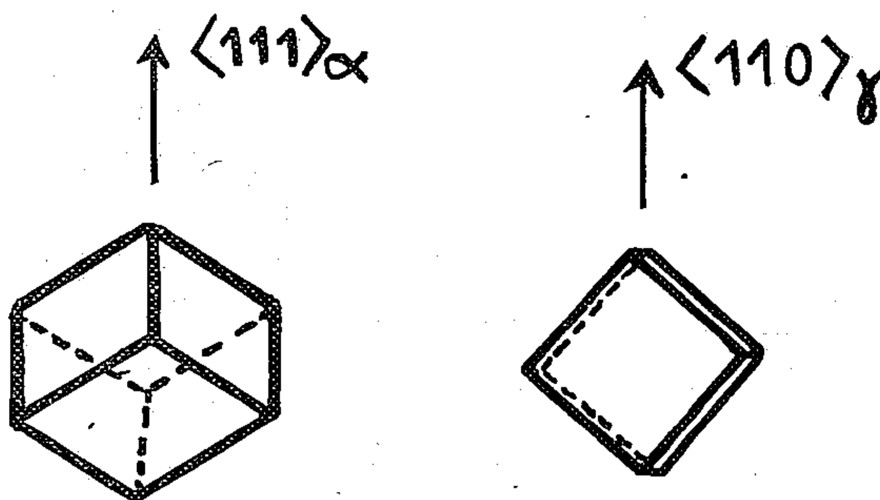


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Acier 18-8 comprimé à froid. Axe de compression vertical. (G × 2240.)
Noter l'existence de figures de corrosion dans les deux phases (phase γ : blanche; phase α : grise.)

Fig. 2. — Orientation relative des deux phases.

La seconde relation, mise en évidence par rayons X [1] :

$$\langle 110 \rangle_\gamma \to \langle 100 \rangle_\alpha$$

n'a toutefois pu être retrouvée, ceci semblant dû au fait que l'acide oxalique attaque probablement la phase α suivant la direction préférentielle de plans (111), rendant très incertaine la production de figures de corrosion carrées.

L'étude du revenu de la phase α obtenue par compression de volumes cylindriques a été reprise par diffraction des rayons X sur des plaquettes, extraites suivant un plan méridien et amincies à 7/100e de millimètre par dissolution électrolytique. Les diagrammes très nets obtenus nous ont permis de constater que :

a. la phase α revenue donne une austénite non orientée;

b. les anneaux de la phase γ obtenue ont, après un revenu court (4 h à 610°) une ponctuation très nette, uniformément répartie;

c. cette ponctuation devient plus nette, après revenu prolongé (20 h à 610°);

d. sur une austénite déformée et exempte de phase α d'écrouissage, il n'existe pas de trace de ponctuation pour des revenus analogues (20 h à 610°).

Par conséquent, de même que la réaction γ → α résultant d'une déformation plastique conduit, ainsi que cela a été montré par l'un de nous ([2]), à la formation d'une bainite par un processus de germination et croissance, de même la transformation α → γ par revenu obéit à un processus du même type. Des revenus de courte durée donnent de petits cristaux γ, formés aux dépens de la phase α, mais sans atteindre des dimensions importantes; pour des revenus plus longs, certains des nouveaux grains γ formés grossissent davantage que d'autres.

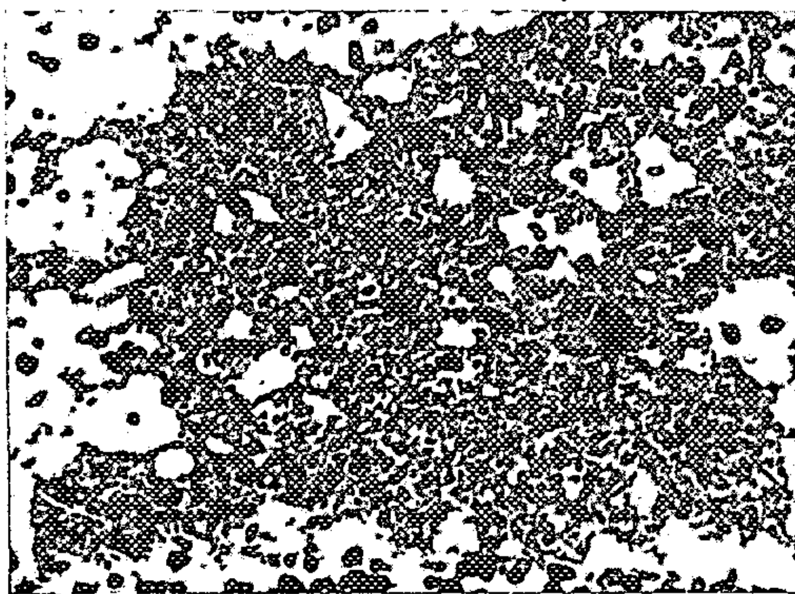


Fig. 3.



Fig. 4.

Fig. 3. — Acier 18-8 comprimé à froid et revenu 20 h à 610° C. (G × 2240.)

Fig. 4. — Acier 18-8 comprimé à froid et revenu 20 h à 500° C. (G × 2240.)

Ces conclusions sont d'ailleurs bien vérifiées par la micrographie, qui montre très nettement, comme suite à un revenu à 610°, les plages α envahies par un très grand nombre de petits cristaux γ en croissance (*fig.* 3). Il est à noter toutefois que, pour un revenu prolongé (20 h) à température plus basse (500°), la structure à stries parallèles de la phase α de compression (*fig.* 1) disparaît et est remplacée par un fond uniformément ponctué (*fig.* 4) faisant penser à un remaniement structural préparatoire à la séparation de la phase γ.

(*) Séance du 2 juin 1958.

([1]) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1774.

([2]) P. Bastien et G. Stora, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2613.

PHYSIQUE DES MÉTAUX. — *Fragilité du tantale en présence d'hydrogène à température ambiante.* Note (*) de MM. **Auguste Clauss** et **Hubert Forestier**, présentée par M. Pierre Chevenard.

Le tantale en présence d'hydrogène peut manifester une fragilité absolument anormale dès la température ordinaire. On étudie dans ce travail les conditions d'apparition de ce phénomène.

L'étude de l'influence des gaz adsorbés sur la résistance mécanique de fils métalliques à la température ambiante ([1]) nous a permis de mettre en évidence une grande fragilité du tantale en présence d'hydrogène, variable suivant l'origine du métal. Pour les autres gaz considérés, tels que Ne, A, Air, CO_2, nous retrouvons le phénomène général de diminution de résistance mécanique en fonction de la température absolue de liquéfaction des gaz, donc du degré d'adsorption. Mais l'expérience nous a montré que ce phénomène de fragilité était lié à la présence de faibles quantités d'oxygène dissous.

Comme l'ont montré E. Gebhardt et H. Preisendanz ([2]), la dissolution de l'oxygène dans le réseau du tantale s'accompagne d'une dilatation de la maille de celui-ci, la concentration limite de la solution solide étant située au voisinage de 2 % atomes d'oxygène. Ces auteurs supposent que cet oxygène dissous s'y trouve sous forme ionisée, un échange électronique ayant lieu entre l'oxygène et l'état *5d* non saturé de l'atome de tantale.

Le tantale que nous avons utilisé dans nos expériences provient de deux origines différentes :

— Fils de 50 et 100 μ de diamètre de la maison Heraus-Hanau;

— Tôle de 4/10e de millimètre d'épaisseur de la maison Metall-Werke Plansee.

La mise en solution solide de l'oxygène, vérifiée par l'analyse aux rayons X, est obtenue par chauffage à 750° C, pendant 30 mn, sous une pression partielle d'oxygène de l'ordre de 10^{-3} mm Hg. On n'observe dans ce cas aucune couche superficielle due à l'oxydation. Une pression supérieure à 10^{-2} mm Hg donne lieu à la formation d'une couche d'oxyde qui affecte d'une manière notable les propriétés mécaniques.

Des mesures de résistance mécanique effectuées avec des fils de tantale de 50 et 100 μ de diamètre font apparaître l'importance du phénomène de fragilité en atmosphère d'hydrogène. Ces fils d'une longueur de 40 mm sont dégazés, sous l'appareil même où s'effectuent les essais de traction, par effet Joule, dans un vide de 10^{-5} mm Hg, pendant 10 mn, à une température de l'ordre de 800° C, puis refroidis à température ambiante. Après

refroidissement, on laisse rentrer l'hydrogène. Les résultats de ces mesures sont donnés ci-dessous :

		Charge de rupture	
	Diamètre.	dans le vide.	dans l'hydrogène.
Ta...............	50 μ	342 g	50-60 g
Ta...............	100 μ	1308 g	200 g environ (*)

(*) Valeur voisine de la limite élastique.

A ces résultats sont liées les observations suivantes :

1° L'effet fragilisant dû à l'hydrogène se manifeste seulement *pendant la déformation*. Si, le fil étant dans le vide, on atteint une valeur de la charge supérieure à la charge de rupture du fil dans l'hydrogène, et qu'on maintienne cette charge constante, l'admission ultérieure de l'hydrogène ne provoque pas la rupture : cette dernière est obtenue par l'addition d'une faible charge capable de provoquer une déformation.

2° La diminution de la résistance à la traction varie avec la vitesse d'application de l'effort. Si cette vitesse est petite (mise en charge de l'ordre de 30 mn), la charge de rupture paraît tendre vers sa valeur normale dans le vide.

3° L'étude du module de torsion a montré que l'hydrogène n'affecte pas le domaine des déformations élastiques.

Des essais qualitatifs de pliage d'échantillons de tôle dans un jet d'hydrogène ont également permis de mettre en évidence la fragilité du tantale. D'autre part, les mesures de microdureté faites sur ces échantillons ont permis de constater, outre la légère augmentation de la microdureté concomitante à la formation de la solution solide, une nouvelle augmentation lorsque les empreintes sont faites en atmosphère d'hydrogène.

L'ensemble de ces résultats met donc en évidence une fragilité (inattendue par son ampleur) du tantale renfermant des traces d'oxygène, en présence d'hydrogène. Le mécanisme intime de cet effet ne peut encore être expliqué. Cependant, un certain nombre de considérations permettent de limiter la question et orientent nos recherches actuelles :

1° La présence d'oxygène dissous dans le réseau du tantale est nécessaire;

2° La fragilité du tantale dans l'hydrogène apparaît uniquement pendant la déformation et se manifesterait seulement pour un effort égal ou supérieur à la limite d'élasticité du métal, donc lorsqu'il y a déplacement de plans cristallins;

3° Si la déformation du métal est suffisamment lente, l'effet observé s'atténue considérablement.

L'ensemble de ces remarques nous conduit à penser que ce phénomène

pourrait être lié, soit au déplacement des dislocations, soit à une diffusion intergranulaire.

Un phénomène de fragilité comparable, en atmosphère d'hydrogène, a été observé également avec des échantillons de vanadium et de niobium.

(*) Séance du 2 juin 1958.

([1]) H. Forestier et A. Clauss, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 207; A. Clauss, *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 25; **242**, 1956, p. 473.

([2]) E. Gebhardt et H. Preisendanz, *Z. Metallkunde*, 46, 1955, Heft 8.

MÉTALLURGIE. — *Étude thermomagnétique des variétés allotropiques du plutonium.* Note (*) de M. **Maurice Seguin**, Mlle **Marie-Madeleine Folmer**, MM. **Jacques Friedel** et **Emmanuel Grison**, présentée par M. Francis Perrin.

On a mesuré la susceptibilité magnétique du plutonium dans des domaines de température assez larges pour chaque phase, en combinant les mesures au chauffage et au refroidissement. On n'a remarqué aucune anomalie magnétique. Aucune des variétés allotropiques ne semble présenter de paramagnétisme du type Curie-Weiss.

La courbe dilatométrique du plutonium au refroidissement [Abramson ([1]) et *fig.* 1] montre que la transformation $\delta \to \gamma$ commence avec un hystérésis notable (262° au lieu de 314° au chauffage) et l'on note, dans le domaine de température où la phase δ est métastable, une discontinuité de pente nette (repère A sur la figure 1), qui rappelle les anomalies dilatométriques qui accompagnent les transformations ordre-désordre magnétiques [point de Curie ou point de Néel ([2])]. Dans les études de susceptibilité magnétique publiées jusqu'à présent [([3]), ([4])], on n'a exploré les transitions allotropiques du plutonium qu'au chauffage; nous avons donc été amenés à reprendre ces mesures pour chercher une anomalie magnétique éventuelle qui aurait pu expliquer la discontinuité dilatométrique.

La mesure a été faite par la méthode de Faraday au moyen d'une balance magnétique analogue à celle décrite par J. Hoarau ([5]). L'échantillon de plutonium sous forme d'un cylindre massif de diamètre 5,4 mm, hauteur 2,6 mm, pesant 1,185 g, était du métal de haute pureté (de l'ordre de 99,99 %). L'échantillon a été mis dans une coupelle en plexiglass pour les mesures à basse température et les étalonnages à température ordinaire. La susceptibilité a été étalonnée à température ordinaire par rapport à celle de l'eau tridistillée ($\chi = -0{,}72 \cdot 10^{-6}$ u. e. m./g). Pour les mesures à haute température, on a enfermé le même échantillon sous vide dans une ampoule de pyrex. La température a été repérée au moyen d'un thermocouple placé à l'extérieur de l'ampoule tout près de celle-ci; il est possible que la température réelle de l'échantillon présente un écart systé-

matique de quelques degrés par rapport aux températures mesurées. Les vitesses de chauffage et de refroidissement ont été de l'ordre de 1° C/mn.

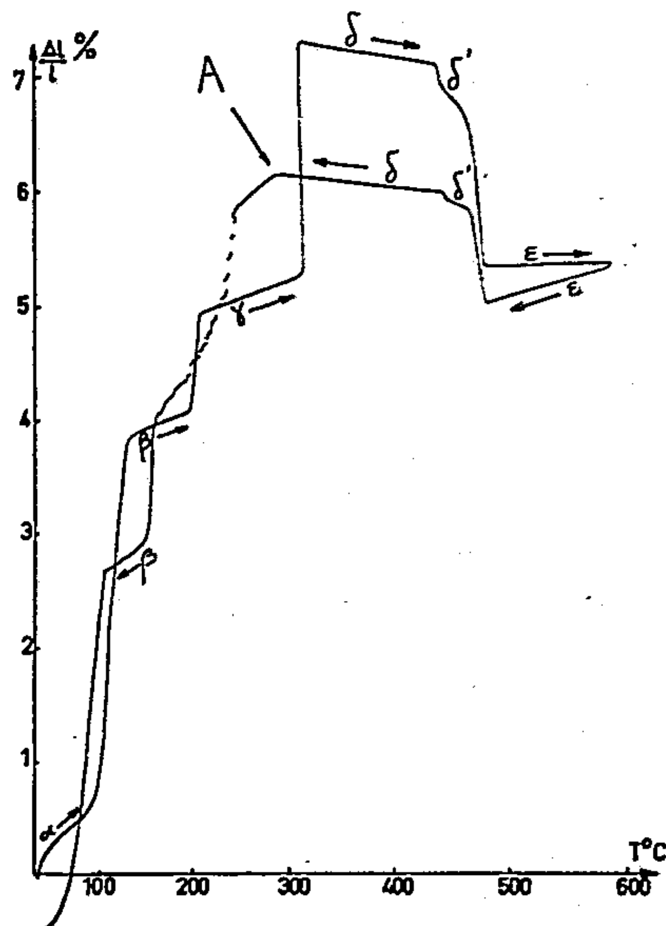


Fig. 1. — Courbe dilatométrique du plutonium (enregistrement photographique système Chévenard).

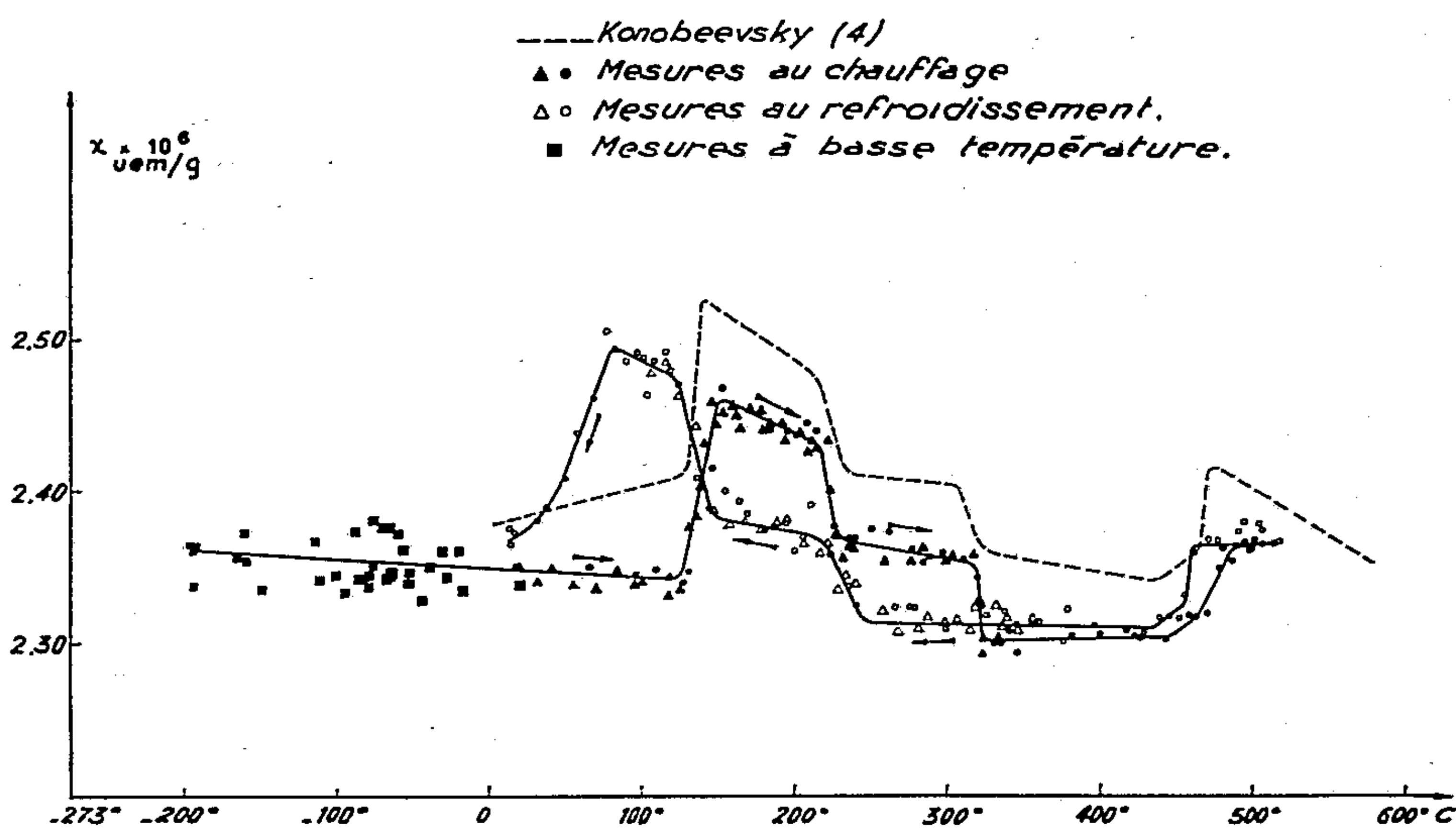


Fig. 2. — Analyse thermomagnétique du plutonium.

Les résultats expérimentaux ont été reportés sur la figure 2.

Interprétation des résultats. — 1° On ne repère aucune anomalie dans le domaine hors d'équilibre de la phase δ au refroidissement. De façon plus précise, on peut affirmer qu'il ne s'agit pas d'une transition ferromagnétique, et que s'il y avait une transition antiferromagnétique, cette tran-

sition serait masquée par l'erreur expérimentale si les moments magnétiques localisés étaient inférieurs à 0,7 magnétons de Bohr par atome. Cette valeur serait trop faible pour des électrons 5 f localisés (2,54 μ_B pour un électron 5 f par atome).

2° Dans un article tout récent, Ball et Lord ([6]) ont publié une courbe de variation de la résistivité électrique du plutonium en fonction de la température; on constate sur la courbe de refroidissement les mêmes discontinuités dues aux changements de phase, que sur les courbes de dilatométrie ou de susceptibilité. On n'y remarque aucune anomalie de résistivité dans la phase δ hors d'équilibre (262-314°), ce qui confirme l'absence de transformation magnétique dans ce domaine.

3° Les discontinuités observées sur nos courbes de chauffage et de refroidissement sont en très bon accord avec les résultats de l'analyse dilatométrique. On y retrouve le retard des transformations $\delta \rightarrow \gamma$, $\gamma \rightarrow \beta$ et $\beta \rightarrow \alpha$, cette dernière se poursuivant d'ailleurs lentement à température ordinaire. Les mesures très précises des auteurs russes permettaient de déceler, de façon certaine, l'anomalie $\delta \rightarrow \delta'$, qui apparaît aussi, quoique moins nettement, dans nos résultats. Nous remarquons ici encore, comme dans les courbes de dilatométrie ou de résistivité le caractère intermédiaire de la phase δ' dont les propriétés s'interpolent entre celles de δ et de ε, avec lesquelles d'ailleurs elle coexisterait dans tout le domaine de température où elle est stable [Ellinger ([7])].

4° Nos mesures sont en bon accord général avec celles de Konobeevsky, à part un léger écart systématique de $-0{,}04 \cdot 10^{-6}$ u. é. m./g. Une divergence plus notable est celle de la variation de la susceptibilité en phase α. Nous trouvons — comme pour toutes les autres phases — une légère décroissance quand la température croît. Les mesures à basse température, bien qu'assez dispersées, se raccordent bien avec le reste de la courbe, et confirment ce point. La lente décroissance de χ entre -195 et 25° C permet d'exclure l'hypothèse d'une concentration assez appréciable d'impureté paramagnétique, alors qu'il semble que ce soit le cas pour l'échantillon A de Dawson ([3]) qui présentait un fort paramagnétisme à basse température.

5° La figure 2 montre que les susceptibilités mesurées au chauffage et au refroidissement pour les différentes phases se raccordent bien, à l'erreur expérimentale près, ce qui permet de donner la variation de la susceptibilité dans un intervalle de température plus étendu pour les phases β, γ et δ. Le tableau suivant donne les pentes $d\chi/d\mathrm{T}$:

Phase.	α.	β.	γ.	δ.
$\frac{d\chi}{d\mathrm{T}} \cdot 10^{10}$ (u. é. m./g/°C)........	$-0{,}4$	$-4{,}6$	$-1{,}5$	$-0{,}2$

Ces valeurs très faibles excluent pratiquement la possibilité d'un paramagnétisme de Curie-Weiss en $C/(T-\theta)$ avec des valeurs raisonnables de la constante de Curie C et de la température de Curie θ.

(*) Séance du 28 mai 1958.

(1) R. Abramson, R. Boucher, etc., *IIe Conférence de Genève sur les Applications pacifiques de l'Énergie atomique*, P/327 (sous presse).

(2) F. Trombe, *Revue de Métallurgie*, 53, no 1, 1956, p. 1.

(3) J. K. Dawson, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 3393.

(4) S. T. Konobeevski, *Session de l'Académie des Sciences de l'U. R. S. S. pour l'utilisation pacifique de l'énergie atomique*, Moscou, 1-5 juillet 1955, volume Chimie, p. 362.

(5) J. Hoarau, *Thèse*, Paris, 1954.

(6) J. G. Ball et W. B. H. Lord, *J. Inst. Met.*, 86, 1958, p. 369.

(7) F. H. Ellinger, *J. Metals*, 7, 1955, p. 411.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Modifications structurales et physicochimiques des polyéthylènes sous l'action de faisceaux ioniques*. Note (*) de MM. **Claude Sella** et **Jean-Jacques Trillat**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'action de faisceaux de protons de faible énergie provoque une ramification importante des polyéthylènes. L'action de faisceaux d'ions oxygène modifie les propriétés superficielles du polymère. La fixation d'oxygène est sélective sur les sphérolithes. Elle permet d'initier des réactions de greffage superficiel.

Dans le cadre d'une étude des modifications de la structure et des propriétés physicochimiques de certains polymères sous l'action des rayonnements ionisants, nous avons été amenés à examiner en particulier l'effet du bombardement du polyéthylène par des faisceaux ioniques d'énergie valable entre 1 et 20 keV.

Les canons à ions utilisés pour cette étude donnent des faisceaux ioniques bien définis géométriquement et permettent de bombarder une cible placée dans un vide élevé (10^{-3} à 10^{-5} mm Hg). Ils sont de deux types. L'un, déjà décrit (1), est conçu plus spécialement pour produire des ions lourds. Il est alimenté par un gaz à basse pression (oxygène, azote, argon, air, etc.); l'ionisation se fait par simple décharge, et le faisceau d'ions positifs et de molécules excitées qui est extrait du canon a une énergie pouvant varier entre 1 000 et 20 000 V. La densité ionique sur la cible peut atteindre 10 $\mu A/cm^2$.

Le second, plus puissant, est destiné à la production d'ions légers, protons et deutons (2). Il comporte une source d'ions alimentée par de l'hydrogène ou du deutérium. Le débit de gaz est contrôlé par un filtre de palladium chauffé. L'ionisation est entretenue par un oscillateur de fréquence hertzienne. Le faisceau d'ions H^+, H_2^+, H_3^+ ou D^+, D_2^+, D_3^+ est extrait de la source par un potentiel variable jusqu'à — 5 000 V puis accéléré et focalisé sur la cible par

une tension réglable entre 2 000 et 20 000 V. La densité ionique peut atteindre 800 μA/cm².

La pénétration des ions dans le polymère bombardé est faible. Elle varie de quelques dizaines d'angströms à quelques dixièmes de micron suivant la nature et l'énergie des ions utilisés. Le polyéthylène choisi pour ces ions est un fractionnement d'un polymère linéaire du type Ziegler, de viscosité intrinsèque $[\eta] = 3,5$ et de point de fusion 130°C. Sa cristallinité déduite de son diagramme X peut atteindre 80 % ; les paramètres cristallins de la maille orthorhombique étant à 20°C : $a = 7,40$ Å, $b = 4,94$ Å, $c = 2,53$ Å.

Les échantillons soumis au bombardement ionique sont soit sous forme de plaquettes d'environ 1 mm d'épaisseur, soit sous forme de films à structure sphérolithique très minces (entre 0,1 mm et 0,1 μ d'épaisseur) préparés sur lame de verre par évaporation de solutions chaudes dans le xylène.

Nous avons examiné plus particulièrement l'action des protons et des ions oxygène sur ces échantillons.

1° *Action d'un faisceau d'ions* H^+, H_2^+, H_3^+. — Les ions légers sont relativement pénétrants et leur énergie se dissipe sur une épaisseur de quelques dixièmes de micron, ce qui se traduit, pour les faisceaux de grande densité ionique, par un échauffement important de l'échantillon.

Il est nécessaire pour maintenir le polymère à une température inférieure à sa température de fusion d'utiliser des faisceaux de faible densité ionique (inférieure à 100 μA/cm² pour des protons de 10 kV). Dans ces conditions, le bombardement conduit à un polymère très ramifié par suite des nombreuses réactions de dépolymérisation et de transfert intermoléculaires qui se font à l'état solide.

Ainsi, après 15 mn de bombardement (10 kV, 80 μA/cm²) le point de fusion du polymère passe de 130 à 100°C, sa cristallinité de 80 à 60 %, le paramètre cristallin (a) de 7,40 à 7,50 Å, (b et c restant inchangés).

La viscosité intrinsèque décroît et le rapport M_w/M_n augmente considérablement. La non-saturation des chaînes diminue fortement, en particulier le nombre de groupes vinyliques terminaux; on peut donc conclure à une ramification importante du polymère initialement linéaire. La structure des sphérolithes observée en lumière polarisée est profondément modifiée par ces réactions à l'état solide mais la forme extérieure de ces unités reste inchangée.

2° *Action d'un faisceau d'ions oxygène.* — Le bombardement par des faisceaux d'ions oxygène d'énergie variable entre 2 et 20 kV et de densité ionique inférieure à 100 μ A/cm² est particulièrement intéressant. Il conduit à une fixation d'oxygène sur les chaînes macromoléculaires et à la formation de ponts peroxydiques et hydroperoxydiques. L'analyse infrarouge de films ainsi bombardés révèle la formation de groupes carbonyles $C = O$ (bande d'absorption à 5,85 μ) et hydroxyles (bande à 2,9 μ) provenant de la décomposition partielle des peroxydes et hydroperoxydes. Cette décomposition,

lente à la température ordinaire, est accélérée par chauffage. Si le bombardement ionique est effectué avec une énergie trop grande ou à une température trop élevée, les réactions de dégradation deviennent prépondérantes et les spectres d'absorption infrarouge se compliquent par l'apparition de produits de dégradation et de nombreuses doubles liaisons dans le polymère.

Un bombardement modéré du polymère solide (10 kV, 50 μA/cm²) lui confère des propriétés superficielles nouvelles. Ainsi, l'angle de contact que fait une goutte d'eau distillée disposée sur une surface plane horizontale de polyéthylène pur est d'environ 100 à 105°. Après bombardement de cette surface, l'angle de contact est de 50° seulement, ce qui correspond à un travail d'adhésion deux fois plus grand. Un tel traitement augmente l'adhérence des encres, colorants, vernis, etc. Il modifie les conditions de frottement et d'usure du polymère ainsi que les phénomènes de mouillabilité, de charges électrostatiques, etc. Signalons également qu'un traitement trop prolongé diminue fortement la soudabilité du polyéthylène.

En outre, la surface ainsi bombardée présente de nombreux centres actifs permettant de réaliser un greffage superficiel de polymères tels que les polymères vinyliques en général, certains polymères acryliques (nitrile, polyamides acryliques), etc.

L'action du faisceau ionique se limite à la surface du polymère et n'altère pas ses propriétés internes, contrairement aux rayonnements ionisants de grande énergie provoquant une dégradation et une réticulation importante de l'ensemble du produit. L'étude du bombardement de films sphérolitiques minces montre que la fixation d'oxygène est sélective et se fait préférentiellement au centre des sphérolithes et dans les zones où les molécules organisées en cristallites présentent le maximum de tensions. Ces régions d'oxydation préférentielle sont visibles sur certains sphérolithes de grande dimension et leur exploration au moyen d'un microfaisceau de rayons X révèle un gonflement de la maille cristalline et particulièrement une forte augmentation du paramètre a qui passe de 7,40 à 7,50 Å et même 7,60 Å. La cristallinité de ces régions décroît considérablement, certaines devenant totalement amorphes.

L'étude des premiers stades des réactions de greffage effectuées sur de tels films montre que ces réactions sont également très sélectives et présentent un caractère topochimique très marqué.

(*) Séance du 2 juin 1958.

(¹) H. GERVAIS et J.-J. TRILLAT, *Le Vide*, n° 72, 1957, p. 416.

(²) Ce canon est inspiré du petit générateur de neutrons construit par C. MAGNAN (*J. Phys.*, 17, juillet 1956, p. 592).

CHIMIE MINÉRALE. — *Le système binaire eau-hydroxyde de rubidium.* Note (*)

de MM. **Antoine Pierre Rollet, Roger Cohen-Adad, Maurice Michaud et Aymond Tranquard**, présentée par M. Louis Hackspill.

Le diagramme des équilibres solide-liquide est établi pour la première fois. En plus des hydrates déjà connus : RbOH, $2H_2O$ et RbOH, H_2O, trois hydrates nouveaux sont mis en évidence : RbOH, $4H_2O$; RbOH, $3H_2O$ et 3RbOH, H_2O; tous trois se décomposent avant de fondre. Le point de fusion de la rubidine est 380°.

Ce système n'a pas encore fait l'objet d'une étude systématique. On connaît cependant deux hydrates de la rubidine préparés par Forcrand (1) : RbOH, H_2O et RbOH, $2H_2O$.

La rubidine que nous avons mise en œuvre a été préparée par électrolyse

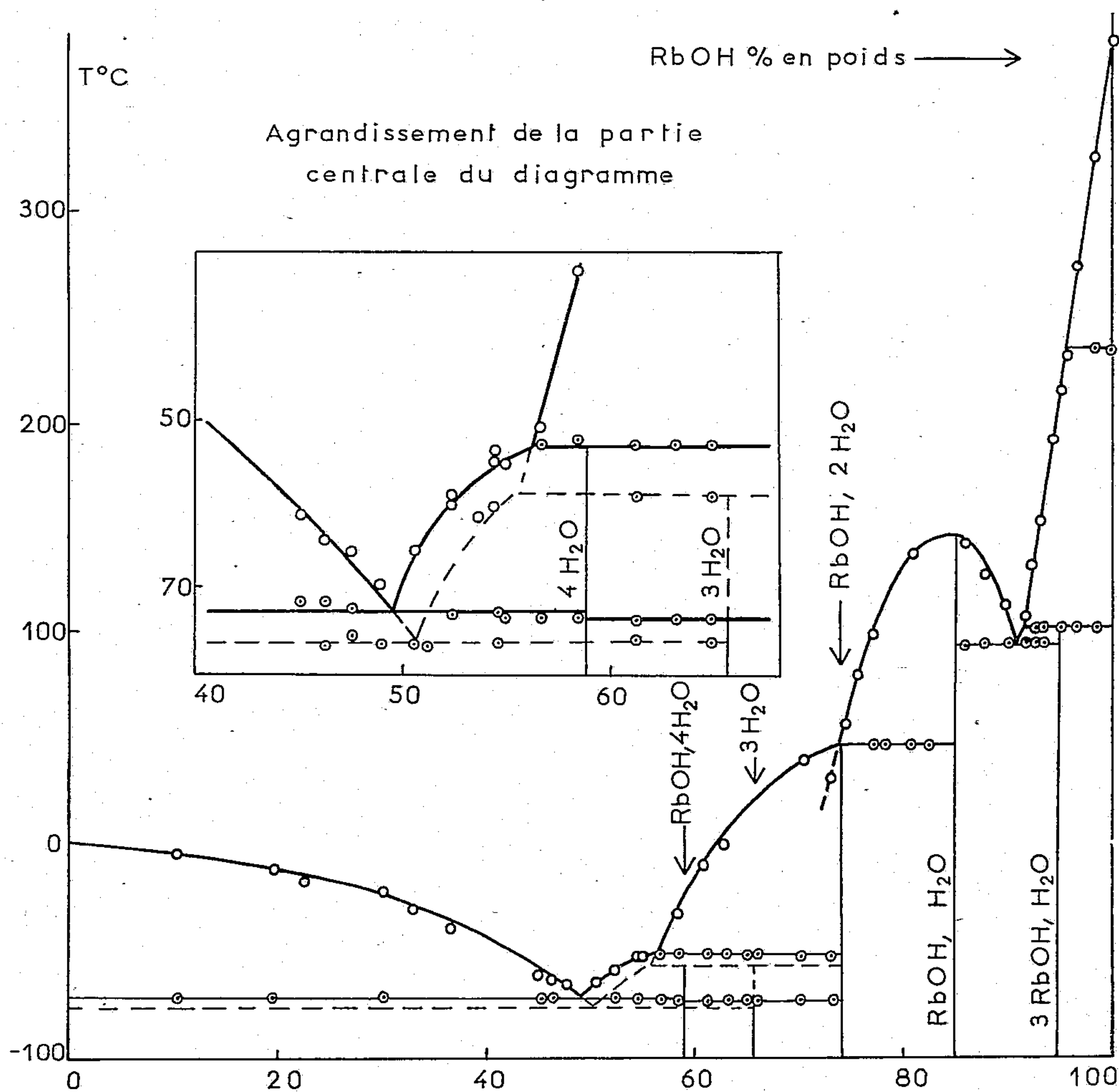


Fig. 1.

avec cathode de mercure (²) d'un carbonate de rubidium très pur; l'amalgame est décomposé par l'eau; la solution à 20 % est ensuite évaporée dans le vide. On obtient ainsi des cristaux de dihydrate qui chauffés dans le vide donnent la rubidine anhydre; celle-ci renferme moins de 0,5 % de carbonate.

Les différents mélanges d'eau et de rubidine ont été étudiés par analyse thermique (courbes d'échauffement) après cristallisation complète de la masse [*voir* l'étude similaire du binaire eau-potasse (³)]. La cristallisation est conduite de manière à obtenir à volonté l'équilibre métastable (quand celui-ci se révèle) ou l'équilibre stable (recuit plus ou moins prolongé à une température convenablement choisie). Des mesures de solubilité entre les températures — 40 et + 100° sont venues confirmer le tracé de quelques branches de liquidus donné par l'analyse thermique.

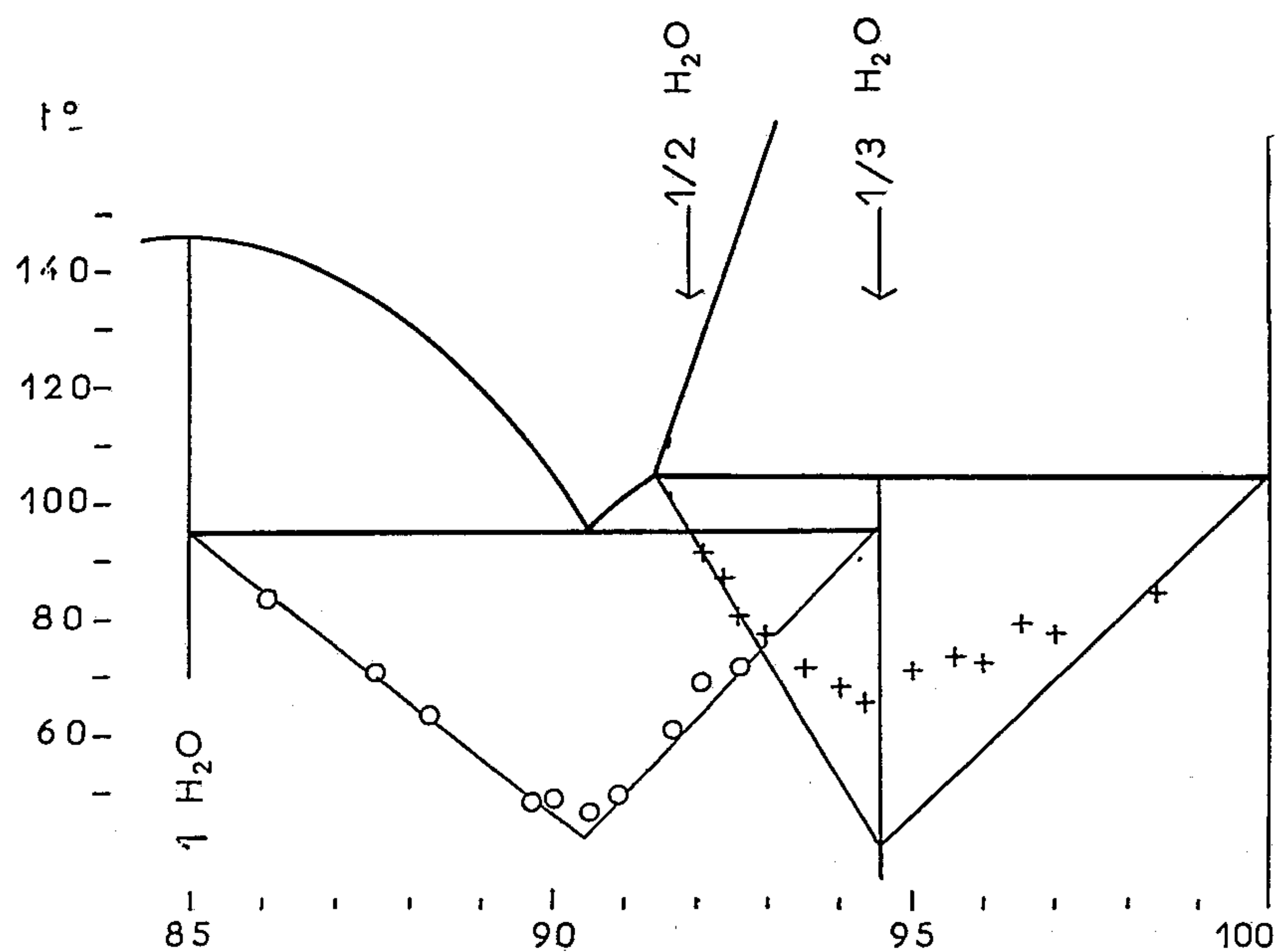


Fig. 2.

Les équilibres solide-liquide sont accessibles sous la pression atmosphérique dans toute l'étendue du système.

La figure 1 montre le diagramme d'équilibre ainsi obtenu. Les compositions sont données en pourcentage pondéral de Rb OH. Les hydrates cristallisés qui se sont révélés sont : un tétrahydrate : Rb OH, $4H_2O$, un trihydrate Rb OH, $3H_2O$. Ces deux hydrates sont nouveaux et se décomposent avant de fondre. Viennent ensuite les deux hydrates de Forcrand : le dihydrate (sensiblement en limite de congruence) et le monohydrate qui seul donne une belle fusion congruente. Un peu avant le dépôt de rubidine anhydre, un sous-hydrate se manifeste par une transition à 104°; c'est un tiers d'hydrate : 3Rb OH, H_2O.

La rubidine anhydre fond à 380° ± 1 ; Hevesy ([4]) avait indiqué 301° pour un produit à coup sûr impur. Avant la fusion une transformation polymorphique se produit à 235° (245° selon Hevesy).

Les zones du diagramme qui ont nécessité une étude particulièrement détaillée sont la région de 40 à 75 % (RbOH %) et celle de 85 à 100 %. Dans la première zone un équilibre métastable se manifeste dans les mélanges rapidement refroidis. Le tétrahydrate peut ne pas apparaître ; on voit alors un palier d'eutexie métastable à — 76°,7 (glace et trihydrate) et un palier de transition métastable à — 57° (trihydrate et dihydrate). La partie agrandie de la figure 1 donne le détail de ces équilibres. L'examen des longueurs de palier pour les deux invariants métastables indique qu'il s'agit du trihydrate. Quand le tétrahydrate (équilibre stable) est présent, le trihydrate se décompose en milieu solide à — 73°,5 selon l'équilibre invariant



$$2(\mathrm{RbOH}, 3\mathrm{H_2O}) \rightleftharpoons \mathrm{RbOH}, 4\mathrm{H_2O} + \mathrm{RbOH}, 2\mathrm{H_2O}.$$

Dans la zone 85-100 % un sous-hydrate se manifeste par une transition à 104°. L'étude des paliers d'eutexie (95°) et de transition (104°) a été conduite de façon attentive. La figure 2 donne les graphiques de Tammann pour ces deux invariants, et conduit à la formule RbOH, 1/3 H_2O ou 3RbOH, H_2O.

Dans le tableau suivant sont rassemblés les points caractéristiques du diagramme :

Nature.	Température (°C).	RbOH (%).	Phases solides.
Eutexie stable...........	— 72,5	47,4	Glace + RbOH, $4H_2O$
» métastable.......	— 76,7	48,8	Glace + RbOH, $3H_2O$
Transition stable........	— 52,5	55,9	RbOH, $4H_2O$ + RbOH, $2H_2O$
» métastable....	— 57,0	55,5	RbOH, $3H_2O$ + RbOH, $2H_2O$
Équilibre solide-solide...	— 73,5	65,4	RbOH, $3H_2O$ + RbOH, $4H_2O$ + RbOH, $2H_2O$
Transition..............	+ 47	73,8	RbOH, $2H_2O$ + RbOH, H_2O
Fusion congruente.......	145	85,0	RbOH, H_2O
Eutexie.................	95	90,6	RbOH, H_2O + 3RbOH, H_2O
Transition..............	104	91,4	3RbOH, H_2O + $RbOH_\alpha$
	235	95,5	$RbOH_\alpha$ + $RbOH_\beta$

(*) Séance du 2 juin 1958.

([1]) *Comptes rendus*, **149**, 1909, p. 1341.

([2]) ROLLET et ANDRÈS, *Bull. Soc. Chim.*, **49**, 1931, p. 847; ANDRÈS, *Thèse*, **85**, Strasbourg, 1931, p. 38.

([3]) COHEN-ADAD et MICHAUD, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 2569.

([4]) *Z. Phys. Chem.*, **73**, 1910, p. 674 et *Z. Anorg. Chem.*, **67**, 1910, p. 246.

CHIMIE MINÉRALE. — *Le système binaire eau-acide bromhydrique.* Note (*) de M. **Guy Vuillard**, présentée par M. Louis Hackspill.

Le diagramme des équilibres solide-liquide du système binaire est repris entre o et 63,4 (poids BrH %). Les points de fusion du trihydrate (— 49°,6) et du tétrahydrate (— 57°,9) ont été précisés. Un dédoublement de l'eutectique de la glace est observé. Ce phénomène est interprété par la présence d'une phase solide nouvelle : BrH, $6H_2O$ qui se décompose à — 88°,2, avant de fondre.

Les équilibres liquide ⇌ solide du système binaire eau-acide bromhydrique ont été étudiés par Pickering [1] qui a donné deux séries de mesures du début de la cristallisation pour les solutions de composition pondérale (BrH %) comprises entre 3,5 et 68.

Les points remarquables du diagramme d'équilibre sont actuellement déduits des mesures de Pickering et mettent en évidence trois hydrates : BrH, $2H_2O$ [déjà signalé par Berthelot [2]], BrH, 3 H_2O et BrH, 4 H_2O. Cependant, aucune cristallisation n'a été observée entre 38 et 47 % et Pickering écrit à ce sujet : « S'il est permis de faire une hypothèse, cette lacune serait peut-être remplie par la cristallisation d'un pentahydrate. »

J'ai repris l'étude de ce binaire par analyse thermique en utilisant la technique des courbes d'échauffement qui met particulièrement en évidence les équilibres invariants. La méthode, déjà décrite [3], comprend deux opérations :

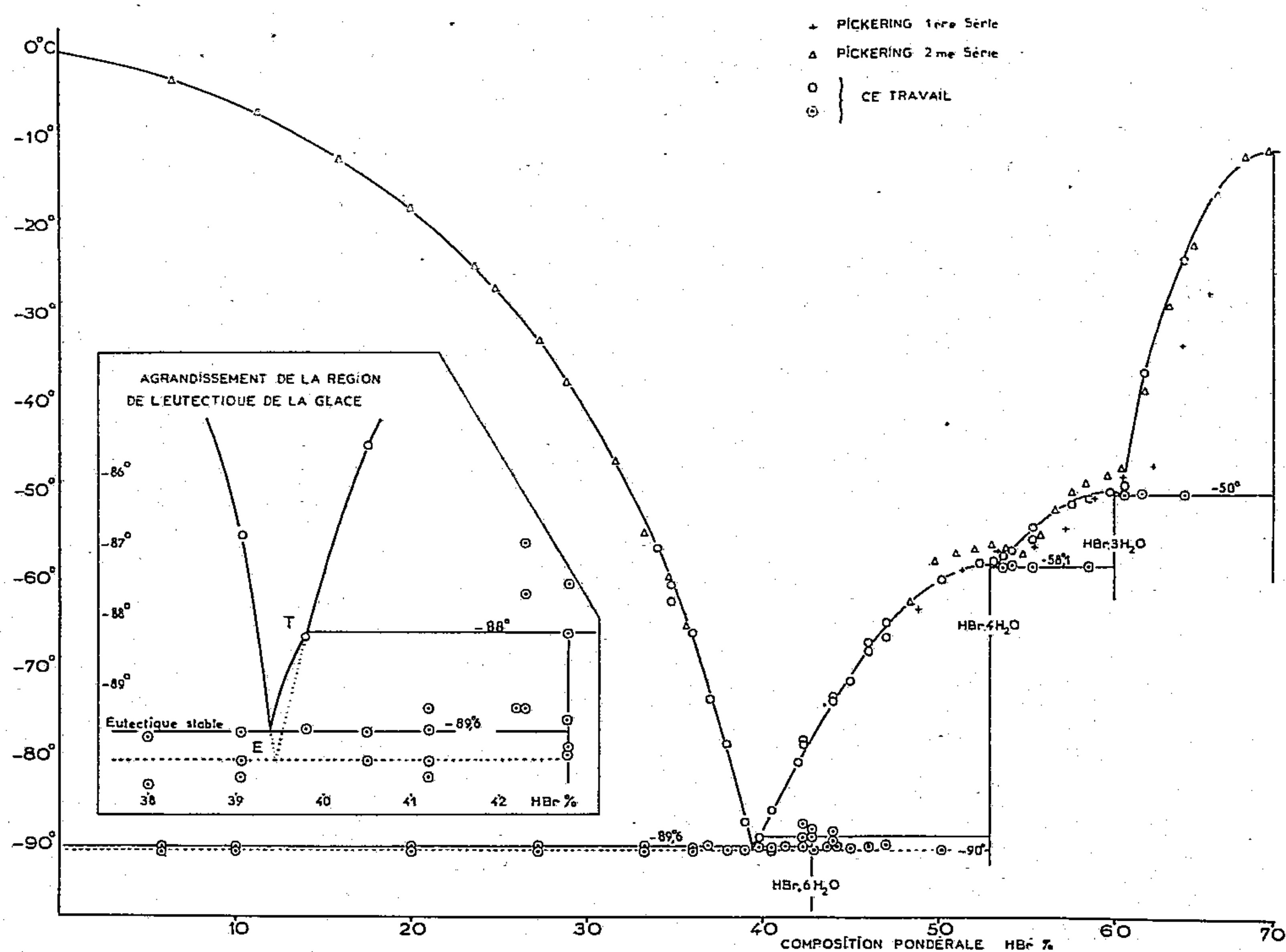
1° La cristallisation, conduite de manière à être aussi complète que possible en réalisant des « recuits » aux températures convenables;

2° L'analyse thermique directe et différentielle, avec une vitesse d'échauffement constante.

Dans les solutions proches de l'eutectique de la glace (38 à 47 %), la cristallisation ne se produit pas au cours d'un séjour à — 95°, température où l'extrapolation des mesures de Pickering situe l'eutexie. En fait, il est nécessaire de refroidir préalablement ces solutions au-dessous de — 140° pour voir apparaître des germes de cristallisation. La cristallisation se développe ensuite lorsque la température du mélange remonte vers — 120°.

J'ai étudié ces mélanges par le même procédé que j'avais employé pour le système H_2O—ClH [4] : refroidissement par trempage dans l'azote liquide, suivi d'un réchauffement sous le contrôle de l'analyse thermique à partir de — 180°. Le refroidissement rapide produit une vitrification du mélange. Au cours du réchauffement le verre se transforme vers — 140° en un liquide visqueux; puis la cristallisation se déclenche vers — 125° et se poursuit assez rapidement, moins vite cependant qu'avec les solutions chlorhydriques.

Les courbes d'échauffement montrent, dans presque tous les cas, deux paliers successifs très rapprochés mais absolument distincts : l'un à — 90°,0 et l'autre à — 89°,6. Toutefois lorsque le mélange a subi un long « recuit » vers — 100°, le premier palier disparaît et l'on retrouve seule l'eutexie stable à — 89°,6. Ce dédoublement de l'eutectique de la glace disparaît quand les concentrations dépassent 43 %.



L'existence d'un deuxième palier vers — 90° est vraisemblablement due au fait que le tétrahydrate mis en évidence par Pickering est métastable à ces températures et qu'un autre hydrate, plus riche en eau, se forme à partir du liquide préalablement vitrifié.

Pour identifier cet hydrate, une série d'expériences a été conduite par réchauffement à partir du verre, avec recuit entre — 120 et — 90° pendant 10 à 12 h. Quelques-unes des courbes d'analyse thermique obtenues avec des mélanges ayant subi ce traitement et dont les concentrations en BrH sont comprises entre 42,3 et 44 % montrent, après le palier d'invariance, un gros accident incliné se terminant vers — 88°,2. L'hydrate responsable de l'eutectique stable doit donc subir une transition à — 88°,2. Cette température de transition permet de compléter le diagramme par le point de transition T. Comme j'ai pu montrer l'existence d'un hexahydrate dans le système H_2O—ClH et que, d'autre part, le dédoublement

de l'eutectique ne se produit plus au-delà de la composition 43 %, on est conduit à penser que l'hydrate qui subit la transition de — 88°,2 a pour formule BrH, $6H_2O$ (composition : 42,8 %).

Les températures de fin de fusion portées sur le diagramme ont été obtenues par des analyses thermiques distinctes, conduites avec agitation. L'agitateur est une baguette de verre enroulée en hélice, sur 3 cm de hauteur, autour de la sonde thermoélectrique. Un dispositif électromagnétique imprime à cet agitateur un mouvement alternatif vertical qui permet de brasser énergiquement l'ensemble liquide-solide au cours de la fin de fusion.

Au voisinage de l'eutectique, la détermination précise de la fin de fusion nécessite des précautions particulières. L'agitation ne peut être maintenue que si l'on a évité la cristallisation totale du mélange. Il faut provoquer la cristallisation à une température légèrement inférieure à l'eutexie et commencer l'échauffement dès que la cristallisation est amorcée. Cette méthode de travail a permis de déterminer les fins de fusion avec une bonne précision, même dans le cas où les points sont à moins de 2° de la température d'eutexie glace.

L'ensemble des résultats est porté sur le diagramme des équilibres solide $\rightarrow$ liquide du système H_2O—BrH (*fig.*).

La branche de la glace descend régulièrement jusqu'au point d'eutexie E. Le palier d'eutexie stable de la glace est situé à — 89°,6. Le point de transition n'est déterminé que par la température de transition — 88°,2 et la courbe de fusion du tétrahydrate.

Le tétrahydrate fond à — 57°,9 et le maximum de la courbe de fusion est fortement aplati.

Le trihydrate fond à — 49°,6, tandis que l'eutectique dihydrate-trihydrate, déterminé avec précision par analyse thermique fond à — 50°. Ceci démontre que le trihydrate est bien un composé à fusion congruente, encore que très proche d'une limite de congruence.

Les coordonnées des principaux points représentés par la figure sont les suivantes :

	Températures (°C).	Composition pondérale BrH (%).	Phases solides.
Eutexie glace stable	—89,6 ± 0,1	39,4	Glace + BrH, $6H_2O$
» » métastable	—90,0 ± 0,1	39,5	Glace + BrH, $4H_2O$
Transition 6-4	—88,2 ± 1 ?	39,8	BrH, $6H_2O$ + BrH, $4H_2O$
Fusion congruente	—57,9 ± 0,1	52,9	BrH, $4H_2O$
Eutectique 4-3	—58,15 ± 0,05	53,1	BrH, $4H_2O$ + BrH, $3H_2O$
Fusion congruente	—49,6 ± 0,1	59,96	BrH, $3H_2O$
Eutectique 3-2	—50,0 ± 0,1	60,4	BrH, $3H_2O$ + BrH, $2H_2O$
Fusion congruente	—11,3	68,9	BrH, $2H_2O$

On remarquera que les températures de fusion données par Pickering (— 47°,9 pour le trihydrate et — 55°,8 pour le tétrahydrate) diffèrent de 2° C environ des températures obtenues dans le présent travail.

(*) Séance du 2 juin 1958.

(1) S. U. PICKERING, *Phil. Mag.*, [5], 36, 1893, p. 111.

(2) M. BERTHELOT, *Ann. Chim. Phys.*, [5], 14, 1878, p. 369.

(3) G. VUILLARD, *Ann. Chim.*, [13], 2, 1957, p. 233.

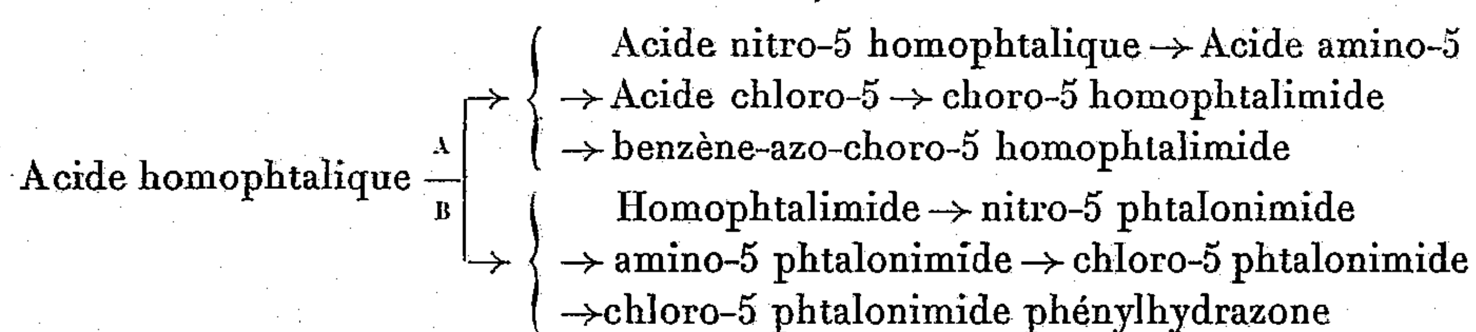
(4) G. VUILLARD, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1308.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et propriétés physicochimiques des phtalonimides substitués.* Note (*) de MM. **JEAN TIROUFLET** et **RENÉ DABARD**, présentée par M. Marcel Delépine.

Préparation du nitro-5 phtalonimide par nitration et oxydation de l'homophtalimide. La transformation de ce composé en chloro-5 phtalonimide phénylhydrazone, identique au benzène-azo-chloro-5 homophtalimide, fixe la position de NO_2. Étude polarographique et cinétique des phtalonimides.

La recherche d'un mécanisme réactionnel pour la condensation des homophtalimides et des aldéhydes (1) nous a conduit à envisager l'introduction de substituants $\pm I \pm M$ sur le cycle benzénique de l'homophtalimide.

A priori cette substitution peut se faire avant (A) ou après cyclisation (B). Nous n'avons pas réussi à cycliser les amides des acides nitro-5 et amino-5 homophtaliques. Cet échec est dû vraisemblablement à une décarboxylation et nous avons tenté une nitration directe de l'homophtalimide. La nitration faite à basse température ne donne pas de produits définis mais en opérant vers 90° elle s'accompagne de l'oxydation du méthylène hétérocyclique et l'on obtient des dérivés du phtalonimide. Cette réaction constitue une voie d'accès facile aux phtalonimides, composés encore fort peu connus, mais l'orientation du substituant ne peut être prévue *a priori*. Si l'attaque électrophile du nitronium se fait avant l'oxydation, l'activation des sommets décroît dans l'ordre $5 > 3 \gg 4$ et 6; si elle se fait après oxydation, les quatre sommets semblent également activés. La suite de transformations schématisée permet d'établir la structure des phtalonimides obtenus.



[Les numérotations utilisées sont indiquées en (1) et (2).]

A. L'acide amino-5 homophtalique obtenu par réduction de l'acide nitré ([2]) est diazoté et transformé en acide chloro-5 homophtalique ($C_9H_7O_4Cl$), F 209°. La cyclisation du sel d'ammonium devient possible pour cet acide chloré et l'on obtient le chloro-5 homophtalimide ($C_9H_6O_2NCl$), F 269°.

L'imide chloré condensé sur le chlorure de benzène diazonium donne le benzène-azo-chloro-5 homophtalimide ($C_{15}H_{10}O_2N_3Cl$) F 276°, orangé.

B. *Préparation des phtalonimides.* — L'homophtalimide, traité par NO_3H fumant en présence d'acide acétique à chaud conduit au nitro-5 phtalonimide ($C_9H_4O_5N_2$) F brut 270-280°. L'amino-5 phtalonimide ($C_9H_6O_3N_2$), rouge, F_{sub} 355°, obtenu par réduction du dérivé nitré brut au chlorure stanneux, est diazoté et transformé en chloro-5 phtalonimide ($C_9H_4O_3NCl$), F 217°.

En chauffant à reflux, en milieu acétique et en présence d'acétate de sodium anhydre, le chloro-5 phtalonimide et la phénylhydrazine on obtient facilement le chloro-5 phtalonimide-phénylhydrazone ($C_{15}H_{10}O_2N_3Cl$) F 274-276°.

Ce dernier composé est identique au benzène-azo-chloro-5 homophtalimide obtenu selon A (point de fusion du mélange inchangé). Cette identité, attribuable à une prototropie classique ([3a]), confirme la présence d'un carbonyle cétonique dans les composés obtenus et établit sans ambiguïté les structures proposées.

La synthèse précédente semble applicable aux dérivés N-alcoylés. Toutefois seul a pu être isolé avec certitude l'amino-5 phtalone-N-méthylimide ($C_{10}H_8O_3N_2$) F 292°. Les produits de nitration des N-alcoylhomoptalimides ne peuvent en effet être purifiés sans décomposition dans les solvants usuels. Cette instabilité, également sensible pour le dérivé non alcoylé est attribuable vraisemblablement à la solvolyse du cycle de l'imide. L'ensemble de ces résultats est confirmé par une étude physicochimique des phtalonimides.

Polarographie. — Les phtalonimides substitués présentent un comportement polarographique analogue à celui du phtalonimide obtenu par hydrolyse de l'antipyryliminophtalonimide ([3b]). L'onde correspond sensiblement à une réduction à 2F et apparaît aux potentiels suivants ($E_{1/2}$ en volts absolus, E. C. S., $c = M/1000$, alcool à 20 %).

	Phtalonimides non alcoylés				Dérivés N-méthylés	
pH	H.	Cl.	$NHCOCH_3$.	NH_2.	H.	NH_2.
2,0	0,17	0,14	0,16	0,21	0,18	0,22
5,4	0,35	0,32	0,34	0,45	0,36	0,48

Stabilité du cycle. — La vague disparaît rapidement en milieu alcalin et peut être utilisée pour suivre la cinétique de solvolyse du cycle en milieu tampon. La réaction est du premier ordre par rapport au phtalonimide et nous indiquons ci-dessous les valeurs de k_1(s^{-1}, T = 25°) à pH 8,4

Phtalonimide	N—H.	NH_2—5NH.	Cl—5NH.	N—CH_3.	NH_2—5NCH_3.
$k_1 . 10^4$	129[a]	8,4[b]	221[b]	4,8[a]	38[b]

([a]) 10 % alcool; ([b]) 20 % alcool.

Dans la zone étudiée (pH 7 à 10) $\log_{10} k$ est une fonction linéaire du pH et nous n'avons rencontré aucune anomalie *isocinétique* analogue à celle observée pour les phtalimides ([4]).

La comparaison avec les résultats obtenus pour les phtalimides montre par ailleurs que : *a*. l'hydrolyse des phtalonimides est beaucoup plus rapide; *b*. dans les deux cas on observe la séquence $k_{N-H} < k_{N-CH_3}$; *c*. les influences structurales sont prévisibles par la corrélation de Hammett. On doit donc prévoir une solvolyse très rapide pour les dérivés nitrés et ce résultat explique les difficultés rencontrées pour la purification de ces composés.

(*) Séance du 2 juin 1958.

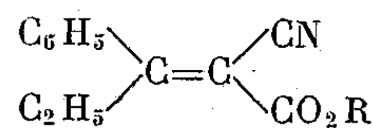
([1]) R. Dabard, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1651.
([2]) A. Horeau et J. Jacques, *Bull. Soc. Chim.*, 1948, p. 58.
([3]) R. Vittenet, *Thèse*, Dijon, 1932; *a*. p. 128; *b*. p. 88 et 121.
([4]) R. Dabard et J. Tirouflet, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 565.

(*Faculté des Sciences de Dijon.*)

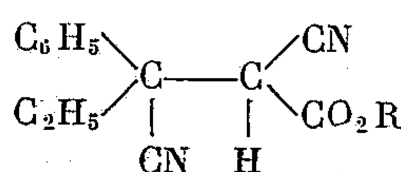
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la condensation de la propiophénone et des cyanacétates de méthyle et d'éthyle.* Note (*) de M. **André Foucaud**, présentée par M. Marcel Delépine.

Afin d'étudier l'ouverture d'imides et d'anhydrides succiniques α.α-disubstitués, nous avons été conduit, pour préparer ces composés, à synthétiser les esters de l'acide α.β-dinitrile, α-phényl, α-éthylpropionique et à réaliser leur hydrolyse ménagée, ce qui nous a permis d'isoler quelques dérivés nouveaux.

1. Nous avons repris la condensation du cyanacétate d'éthyle sur la propiophénone, en utilisant la méthode de Cope modifiée ([1]), ce qui nous a donné le mélange des deux isomères géométriques du phényléthylméthylènecyanacétate d'éthyle (I), avec un rendement de 64 %, rendement supérieur à celui obtenu par E. J. Cragoe ([2]). L'un de ces isomères fond à 46-47°. Il n'avait pas encore été isolé. Le phényléthylméthylènecyanacétate de méthyle (II) est synthétisé dans les mêmes conditions, avec un rendement identique. L'isomère isolé à l'état cristallisé fond à 15°.



(I) $R = C_2H_5$
(II) $R = CH_3$



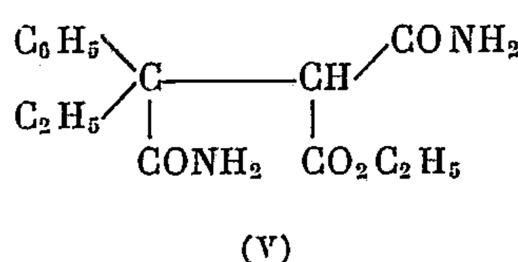
(III) $R = C_2H_5$
(IV) $R = CH_3$

2. L'acide cyanhydrique s'additionne sur (I) et (II) pour donner respectivement l'α.β-dinitrile, α-phényl, α-éthylpropionate d'éthyle (III) et de méthyle (IV). Le produit (III) fond à 51-52° et n'était pas encore signalé à

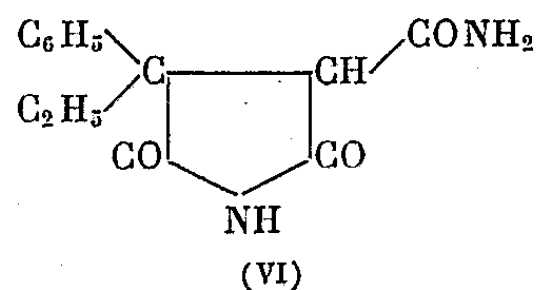
l'état cristallisé. (IV) fond à 60°, après recristallisation dans l'éthanol à 95°.

Deux dérivés de (III) s'obtiennent facilement :

Par action de l'acide sulfurique à 93 %, à froid, (III) donne l'α.β-diamide, α-phényl, α-éthylpropionate d'éthyle (V), F 165°. La soude hydroalcoolique normale cyclise à froid ce dernier, en phényl-3 éthyl-3 carbamoyl-4 succinimide (VI), F 180°, après recristallisation dans l'éthanol à 80 %.



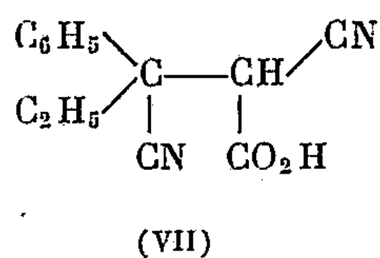
(V)



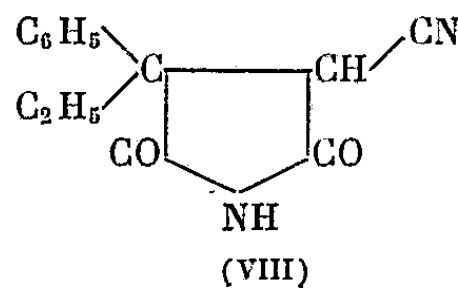
(VI)

3. La saponification progressive de (III) et (IV) peut être réalisée par étapes.

a. Traités par le carbonate de soude normal, les esters (III) et (IV) conduisent, par un mécanisme déjà signalé ([3]) pour des composés analogues, à l'acide dinitrile (VII), non isolé. Celui-ci peut se cycliser à froid en milieu acide, en phényl-3 éthyl-3 cyano-4 succinimide (VIII), F 116°. La formule (VIII) est confirmée par transformation en amide (VI), sous l'action de l'acide sulfurique à 93 %.



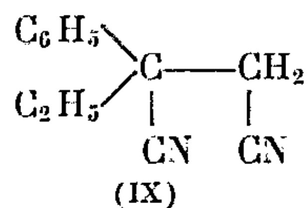
(VII)



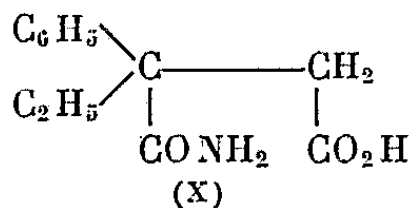
(VIII)

En milieu basique, et à chaud, l'acide dinitrile (VII) se décarboxyle pour conduire au dinitrile (IX), F 17-18°.

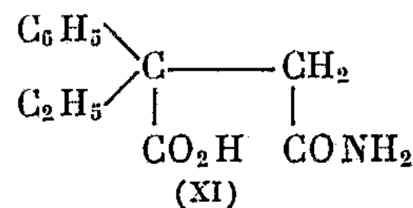
b. L'action de la soude hydroalcoolique 2N/3, à l'ébullition, transforme le dinitrile (IX) en amide-nitrile α-phényl, α-éthylsuccinique, F 226°, dont la structure reste à préciser, puis en imide α-phényl, α-éthylsuccinique, déjà connue ([4]), ([5]).



(IX)



(X)



(XI)

c. L'ouverture du cycle de l'imide α-phényl, α-éthylsuccinique est réalisée par la soude hydroalcoolique 3/4 N et conduit au mélange des deux acides-amides (X) et (XI), isomères. Une hydrolyse prolongée, à l'aide de potasse 3 N conduit au diacide α-phényl, α-éthylsuccinique F 159-160° [au lieu de 149-150° comme indiqué dans la littérature ([2])].

L'anhydride correspondant est obtenu en traitant le diacide par le chlorure d'acétyle. C'est un liquide : $É_1$ 140°.

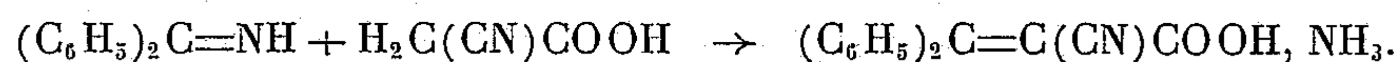
En conclusion, l'hydrolyse ménagée et orientée du dinitrile-ester (III) et du dinitrile (IX) permet d'obtenir des composés azotés intermédiaires de l'acide α-phényl, α-éthylsuccinique, composés dont le comportement est sensiblement analogue aux dérivés correspondants de l'acide α-phényl, α-benzylsuccinique (6).

(*) Séance du 2 juin 1958.
(1) CH. DUFRAISSE, A. ÉTIENNE et R. BUCOURT, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 206.
(2) E. J. CRAGOE, C. M. ROBB et J. M. SPRAGUE, *J. Org. Chem.*, 15, 1950, p. 381.
(3) R. CARRIÉ, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1213.
(4) C. A. MILLER et LOREN M. LONG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1921, p. 4895.
(5) D. R. P. 389 948, *Chemisches Zentralblatt*, 11, 1924, p. 889.
(6) H. LE MOAL et A. FOUCAUD, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1549.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une réaction des imines analogue à la réaction de Figuet* (1). Note (*) de M. **GEORGES CHARLES**, présentée par M. Marcel Delépine.

Toutes les imines étudiées se combinent à l'acide cyanacétique et conduisent aux acides alcoylidène cyanacétiques correspondants.

Divers composés à groupe méthylène réagissent sur la diphénylcétimine avec libération d'ammoniac et formation d'un dérivé éthylénique (2). Parmi ces composés méthyléniques, l'acide cyanacétique posait un problème, en raison de la réaction de salification également possible, avec la base iminée. L'expérience nous a montré que c'est encore une réaction du premier type qui prend naissance; la *diphénylcétimine* réagit sur l'acide cyanacétique dès la température ambiante et donne le *benzhydrylidène cyanacétate d'ammonium*, avec un très bon rendement :

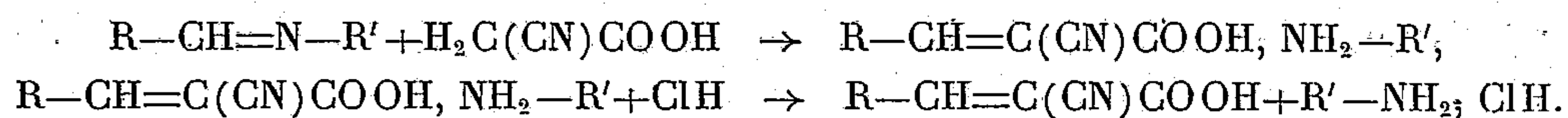


$$(C_6H_5)_2C{=}NH + H_2C(CN)COOH \rightarrow (C_6H_5)_2C{=}C(CN)COOH, NH_3.$$

L'acide correspondant, précipité par acidification de la solution aqueuse de son sel, est identique à l'acide *benzhydrylidène cyanacétique* (F 212°), préparé par une autre voie (3).

Afin d'examiner s'il s'agissait d'une réaction générale du groupement *imine*, diverses imines N-substituées ont été traitées systématiquement par l'acide cyanacétique.

Les *aldimines N-substituées* réagissent très facilement en solution alcoolique anhydre; le liquide s'échauffe et il se sépare un sel blanc qui, traité par l'acide chlorhydrique dilué, se transforme, avec libération d'un chlorhydrate d'amine primaire, en un autre solide blanc insoluble, identifiable à un acide alcoylidène cyanacétique connu :



$$R{-}CH{=}N{-}R' + H_2C(CN)COOH \rightarrow R{-}CH{=}C(CN)COOH, NH_2{-}R';$$
$$R{-}CH{=}C(CN)COOH, NH_2{-}R' + ClH \rightarrow R{-}CH{=}C(CN)COOH + R'{-}NH_2, ClH.$$

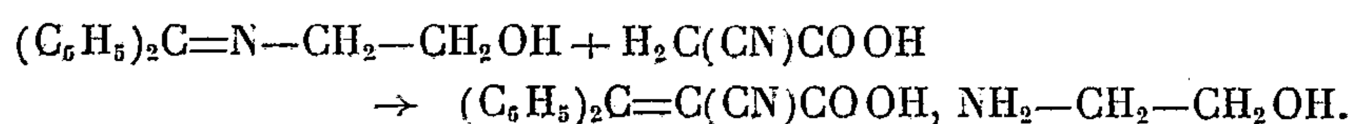
Ont ainsi été examinées :

la benzylidène *n*-butylamine :	$C_6H_5-CH=N-C_4H_9$
la benzylidène monoéthanolamine :	$C_6H_5-CH=N-CH_2-CH_2OH$
la benzylidène aniline :	$C_6H_5-CH=N-C_6H_5$
la furfurylidène monoéthanolamine :	$C_4H_3O-CH=N-CH_2-CH_2OH$

qui ont donné respectivement :

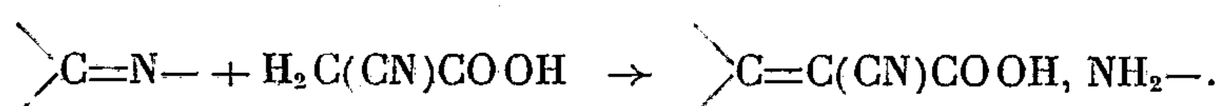
	F(°C)
le benzylidène cyanacétate de *n*-butylamine :	
$C_6H_5-CH=C(CN)COOH, NH_2-C_4H_9$	115,5
le benzylidène cyanacétate de monoéthanolamine :	
$C_6H_5-CH=C(CN)COOH, NH_2-CH_2-CH_2OH$	151
le benzylidène cyanacétate d'aniline :	
$C_6H_5-CH=C(CN)COOH, NH_2-C_6H_5$	135-136
le furfurylidène cyanacétate de monoéthanolamine :	
$C_4H_3O-CH=C(CN)COOH, NH_2-CH_2-CH_2OH$	134,5

Les *cétimines* N-*substituées* semblent réagir moins facilement : la condensation de la *benzhydrylidène monoéthanolamine* et de l'acide cyanacétique nécessite un chauffage prolongé de la solution alcoolique (24 h d'ébullition); après refroidissement, il apparaît un solide blanc, le *benzhydrylidène cyanacétate de monoéthanolamine*, F 156°,



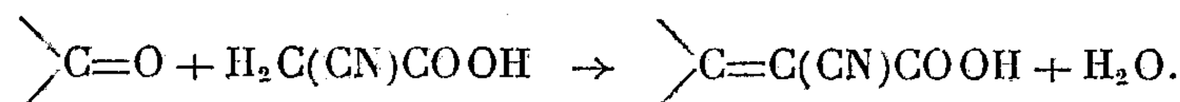
$$(C_6H_5)_2C=N-CH_2-CH_2OH + H_2C(CN)COOH \rightarrow (C_6H_5)_2C=C(CN)COOH, NH_2-CH_2-CH_2OH.$$

Toutes les imines étudiées, libres ou substituées, semblent donc réagir sur l'acide cyanacétique suivant le même processus général :



$$>C=N- + H_2C(CN)COOH \rightarrow >C=C(CN)COOH, NH_2-.$$

Cette réaction du groupement *iminé* est à rapprocher de la réaction analogue du groupement *carbonylé*, signalée par Fiquet [1] :



$$>C=O + H_2C(CN)COOH \rightarrow >C=C(CN)COOH + H_2O.$$

Mais, alors que la diphénylcétimine se combine facilement à l'acide cyanacétique, la benzophénone, par contre, et, d'une manière générale, les cétones α-arylées, ne donnent pas la réaction de Fiquet [4].

Il semble que cette nouvelle réaction de l'acide cyanacétique doive permettre la synthèse, à partir de cétimines α-arylées, d'acides alcoylarylméthylidène cyanacétiques $R(Ar)C=C(CN)COOH$, et d'acides diarylméthylidène cyanacétiques $Ar(Ar')C=C(CN)COOH$, inaccessibles par la méthode de Fiquet.

(*) Séance du 2 juin 1958.

(1) FIQUET, *Bull. Soc. Chim.*, (3), 7, 1892, p. 11.

(2) CHARLES, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2468.

(3) LE MOAL et CARRIE, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2572.

(4) SHEMYAKIN et TRAKTENBERG, *Comptes rendus A. Sc. U. R. S. S.*, 24, 1939, p. 763.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une sapogénine d'*Albizzia procera *Benth; acide machaérinique.* Note de MM. **MOHAMMED OMAR FAROOQ, ISHVAR PRAZAD VARSHNEY** et **HAMEEDUL HASAN**, présentée par M. Marcel Delépine.

Une nouvelle saponine, a été isolée des graines d'*Albizzia procera* Benth. L'hydrolyse acide de cette saponine fournit une sapogénine : il s'agit de l'acide machaérinique ou hydroxy-21 acide oléanolique qui est un acide triterpénique pentacyclique de la série de la β-amyrine. Son diacétate, son ester méthylique, son ester diacétylé et sa bromolactone diacétylée ont été préparés.

Tout récemment deux Publications ont été consacrées à l'étude des sapogénines d'*Albizzia Lebbek* Benth (1) et d'*Albizzia Anthelmintica* (2). La sapogénine isolée dans les deux cas était l'acide échinocystique. Il nous a paru intéressant d'entreprendre l'étude d'un autre représentant de cette famille, l'*Albizzia procera* Benth; cette plante pousse à l'état sauvage dans plusieurs régions de l'Inde. Nous avons réussi à isoler des graines de cette *Albizzia*, une nouvelle saponine F 156-158°, que nous avons appelée « procéranine ». Le rendement en saponine brute est de 10 %. L'hydrolyse acide de la procéranine permet d'obtenir une sapogénine cristallisée avec un rendement de 2 %. La sapogénine brute a été acétylée par la méthode à la pyridine et l'acétate purifié F 258-260°; $[\alpha]_D + 88°$ ($CHCl_3$) saponifié. Nous avons obtenu ainsi une sapogénine pure F 256-258°; $[\alpha]_D + 82°,4$ (alc.); c'est un acide dihydroxylé donnant un diacétate, un ester méthylique F 224-225°; $[\alpha]_D + 80°,7$ ($CHCl_3$), et un ester méthylique diacétylé F 278-280°; $[\alpha]_D + 90°$ ($CHCl_3$).

La réaction positive avec le tétranitrométhane suggère la présence d'une double liaison. L'analyse du diacétate et l'étude de son spectre infrarouge permet de dégager les conclusions suivantes : l'acide isolé correspond à la formule brute $C_{30}H_{48}O_4$ et il appartient probablement à la série des acides triterpéniques pentacycliques du groupe de la β-amyrine (3), (4), (5). Cet acide diacétylé se transforme très facilement sous l'action du brome en bromolactone diacétylée, F 276-278°; $[\alpha]_D + 80°$, ce qui renforce notre hypothèse [cette réaction étant caractéristique pour les acides de ce groupe (6)].

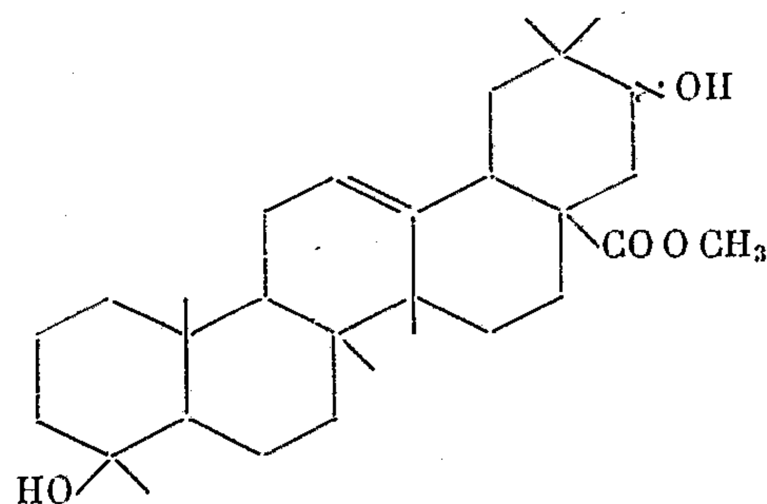
L'examen attentif des constantes physiques de nos dérivés nous laisse à penser que notre génine pourrait être l'acide machaérinique isolé pour la première fois par Djerassi (7) en 1955 d'une *Cactaceæ*. Effectivement,

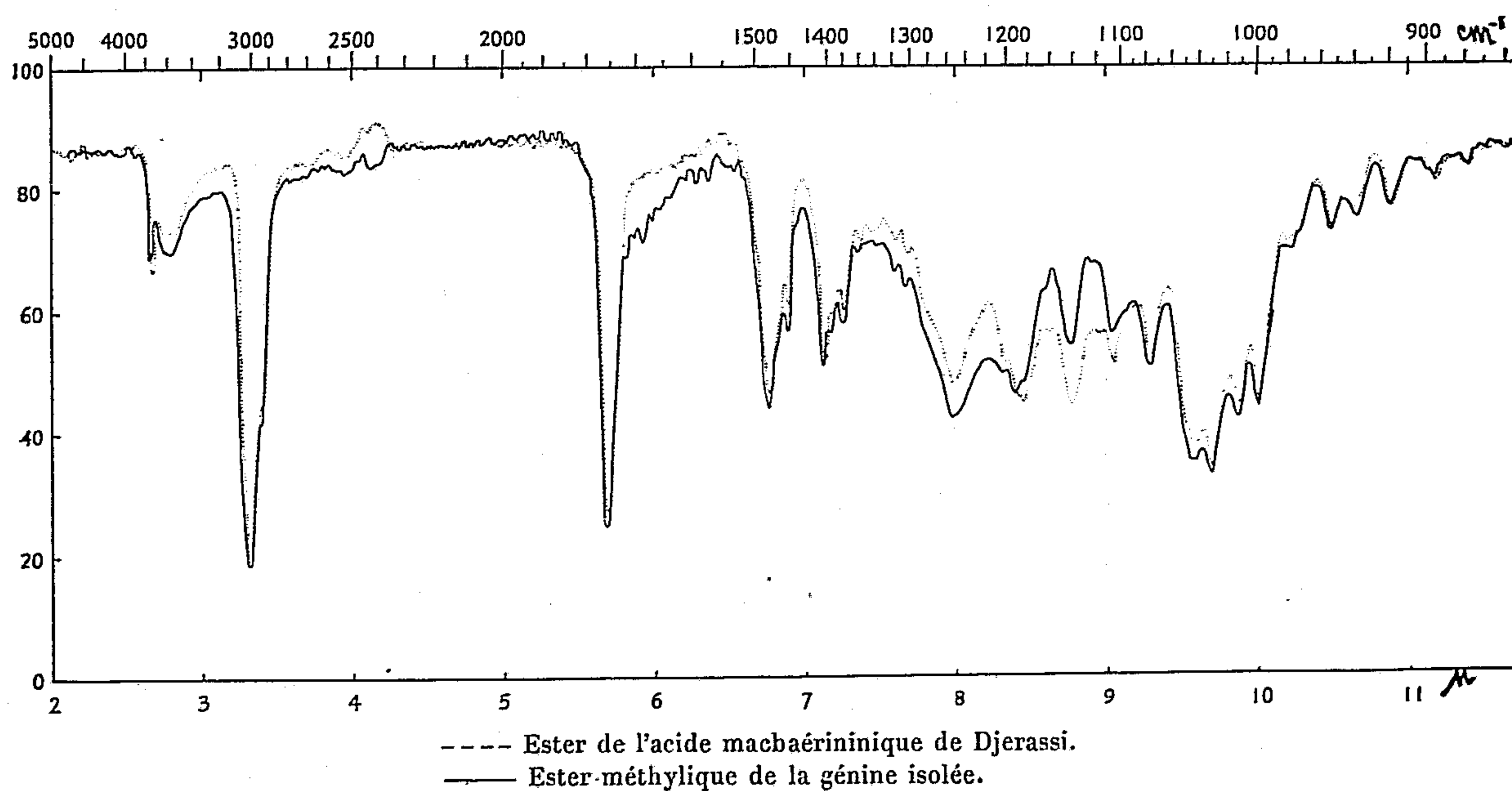
la comparaison des spectres infrarouges des esters méthyliques de l'acide authentique d'un échantillon au Professeur Djerassi et de notre acide prouve sans ambiguïté que ces deux esters sont identiques, et le point de fusion mélangé ne donne pas d'abaissement; notre acide est donc (18 β) oléanène-12 diol-3 β, 21 χ oïque 28.

Il faut signaler ici un fait très curieux : l'ester méthylique de notre acide est saponifié très facilement par chauffage de 30 mn sur le bain-marie avec la potasse méthanolique à 5 %, tandis que les esters des acides oléanolique, échinocystique et cochalique sont, dans ces conditions, remarquablement stables.

Nous continuons l'étude de la saponine et de la sapogénine isolées par nous.

Il est intéressant de noter que nous avons pu isoler l'acide machaérinique d'une Légumineuse, tandis que Djerassi l'a trouvé dans une Cactée. Nous donnons ci-dessous la formule de notre ester et son spectre, en même temps que celui de l'acide de Djerassi.





---- Ester de l'acide machaérininique de Djerassi.
—— Ester-méthylique de la génine isolée.

(1) CH. SANNIE, H. LAPIN et I. P. VARSHNEY, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 1440; I. P. VARSHNEY, *Thèse Docteur ès sciences*, Paris, 1956.

(2) R. TSCHESCHE et D. FORTSMANN, *Ber.*, 90, 1957, p. 2383.

(3) L. RUZICKA, O. JEGER, A. MEYER, P. DIETRIECH, E. KOLLER et A. HIESTAND, *Helv.*, 33, 1950, p. 672, 687, 711, 1050.

(4) D. H. R. BARTON et C. J. W. BROOKS, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 257.

(5) F. E. KING, T. J. KING et J. M. ROSS, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 1333.

(6) O. JEGER, *Progress in the Chemistry of Organic Natural Products*, 8, 1950, p. 1-86.

(7) C. DJERASSI et A. E. LIPPMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 1825.

TECTONIQUE. — *Un point particulier de la tectonique Lorraine : les fossés étroits.* Note (*) de M. **PIERRE L. MAUBEUGE**, transmise par M. Paul Fallot.

Il y a un peu plus d'un quart de siècle, H. P. Cornelius, dans un travail passé inaperçu, attirait l'attention sur le point suivant : A la jonction du Plateau de Haye et du Plateau de Briey, dans la région du Rupt de Mad, où affleure le Jurassique moyen, deux failles de direction Nord-Nord-Est, Sud-Sud-Ouest, lui ont montré des particularités singulières. Au contact de la faille principale, en quelques points, il a été observé l'existence de « fossés étroits »; c'est une formation en touches de piano, effondrée, *excessivement étroite*, due à des cassures parallèles. Ces faits ont été constatés sur deux failles, celle de Prény-Saint-Baussant et celle de Gorze. En analysant les relations géométriques entre les différents termes du graben, l'auteur trouve, aux quelques points où il a pu étudier ces particularités, la valeur de l'effondrement propre du fossé : celui-ci reste de 1/3 à 1/2 du rejet réciproque des deux failles bordant le fossé. Il est à noter que le panneau abaissé, au contact des niveaux calcaires latéraux, stratigraphiquement inférieurs, est toujours constitué par des terrains argilo-marneux (« Caillasses à *Anabacia* » du Bathonien inférieur et marnes à Rhynchonelles du Bathonien moyen-supérieur) normalement superposés dans la série.

Examinant l'aspect génétique de ces « fossés étroits », Cornelius, écarte une considération théorique générale de H. Cloos qui envisageait la possibilité du rejeu d'une cassure, avec mouvements de même sens, mais formation d'un accident distinct bien que très voisin. Il n'y aurait d'ailleurs plus, dès lors, de relation géométrique possible en tant que rapport constant, entre les différents niveaux repères, définissant la valeur de l'affaissement propre du fossé.

La notion de Quiring, celle de « fossés de distorsion » fut adoptée par Cornelius pour expliquer les quelques observations constatées. Pour cet auteur, on a affaire à des coins qui, sous l'effet de la pesanteur, se sont effondrés alors que la faille principale était béante pour un temps très court. La nature des terrains : épaulements latéraux calcaires, et le remplis-

sage argilo-marneux expliquent l'allure du phénomène; en profondeur il y a tassement et foisonnement à un niveau argileux épais, où les bords du coin donnent par convergence une seule faille.

Je veux confirmer ici ces faits, en les précisant et les situant dans le cadre de la tectonique de l'Est du Bassin de Paris.

D'une part, notons, comme cela a été maintes fois constaté, que les failles sont très nombreuses — avec des rejets inégaux, et deux directions principales — surtout dans la série du médio-jurassique, calcaire. A l'aide des travaux miniers ou des seuls levers cartographiques détaillés de surface, il faut convenir que les failles sont bien moins nombreuses dans les autres séries; mieux même, une constatation s'impose, bien que le Jurassique supérieur soit une série essentiellement calcaire, les failles y sont moins fréquentes; et, de plus, le médio-jurassique lui-même est peu faillé au Sud de la Lorraine proprement dite en allant vers le Seuil Morvano-vosgien, et il l'est à peine dès qu'on s'écarte de l'aile septentrionale du Synclinal de Luxembourg.

Il n'y a plus guère de doutes maintenant, pour tous les auteurs, qu'il y a une relation étroite entre failles et plissements dans l'Est de la France, contrairement à une opinion primitive de Van Werveke, abandonnée ensuite par lui, d'ailleurs.

On peut considérer actuellement, dans l'Est de la France, bien qu'il reste à faire énormément de cartographie géologique, que la densité des levers, leur répartition géographique, leur position par rapport à la série stratigraphique (et il convient de tenir compte de la contribution considérable des travaux pétroliers ces dernières années, surtout ceux de la Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine), permettent d'avoir une vue générale précise du style de l'Est de la France.

Sans grand risque d'erreur, on peut affirmer que les « fossés étroits » sont des raretés extraordinaires; de plus, ils présentent une curieuse localisation.

Aux observations isolées de Cornelius, je puis ajouter que la grande faille de Gorze, orientée Nord-Nord-Est-Sud-Sud-Ouest, s'est révélée à mes levers, fait inédit, comme un « fossé étroit » continu, avec lame de terrains bathoniens effondrés, sur plus de 11 km; la faille de Prény-Saint-Baussant, décrite par cet auteur pour la première fois quant à son tracé exact, m'a montré les mêmes faits sur une même distance, depuis non loin de Pagny-sur-Moselle en allant au Sud-Ouest. Ce qui est extraordinaire, c'est de suivre sur des longueurs aussi considérables un fossé large à peine de quelques dizaines de mètres. Il est frappant de constater que d'autres failles, de même orientation, et de rejets aussi importants, bien explorées en profondeur par les travaux miniers du Bassin ferrifère, ne montrent

pas de « fossés étroits », confirmant les levers de surface les concernant, dans le médio-jurassique.

Deux autres points m'ont montré ces bandes effondrées : les lèvres est et ouest du dôme monoclinal de Royaumeix près de Toul, sur de très faibles longueurs et une orientation subméridienne [j'en ai donné une description détaillée ([2])]; puis, en quelques points, sans qu'il soit possible de dire sur quelle longueur se manifeste le phénomène, le bord occidental du Plateau de Haye, dans la région de Tremblecourt, où le contact avec la Woëvre, effondrée, se fait par failles. Ici, l'orientation du tracé est orthogonale à celle des deux grands accidents Nord-Nord-Est-Sud-Sud-Ouest, évoqués précédemment.

Il me paraît, d'une part, qu'il est difficile de voir une autre explication qu'un effondrement en coin pour ces formations; il est impossible de conclure à quel niveau marneux profond le coin vient s'amortir. Ce serait dans le Lias plutôt que dans le Trias s'il se confirme, comme mes levers le laissent supposer, que la double cassure disparaît au débouché du fossé sur l'affleurement du Lias.

S'il y a, d'une part, une relation évidente entre les caractères physiques des différents niveaux ayant rejoué, leur localisation par rapport à l'auréole d'affleurements et à la série profonde éventuelle, impose une conclusion.

Les « fossés étroits », suivis sur une très grande longueur dans le sens Nord-Nord-Est-Sud-Sud-Ouest, se trouvent plus ou moins dans la zone de la limite septentrionale d'extension théorique du Carbonifère (Anticlinal sarro-lorrain); les « fossés étroits » suivis sur de faibles longueurs sont d'ailleurs également dans la zone médiane de ce même anticlinal, dans des directions franchements orthogonales aux premiers. (Notons que l'effondrement de la Double Faille de la Marne est aussi plus ou moins sur la limite d'extension vers l'Ouest de ce même anticlinal carbonifère buttant contre le continent devonien du centre du Bassin de Paris.)

On peut dès lors conclure qu'il y a une relation d'adaptation tectonique, encore obscure dans ses détails, mais certaine, entre la série de couverture et l'anticlinal carbonifère profond; cette relation n'existe pas sur son aile du côté vosgien. Seulement au Nord, en bordure du bassin carbonifère buttant contre l'extension profonde du massif dévonien ardennais, la série jurassique a subi des effets de distorsion considérable par faible rejeu de l'anticlinal carbonifère lors du contrecoup des plissements alpins; des failles directionnelles ont ainsi pris naissance et des effondrements de « fossés étroits » de grande longueur se sont produits aussitôt sur les fractures béantes en série calcaire.

Ces types de failles, comme je l'ai déjà fait remarquer ([3]), doivent donc avoir une signification quant à la tectonique profonde et aux limites des unités tectoniques marquant d'ailleurs toute la paléogéographie. Des forages

à grandes profondeurs viendront peut-être dans les années à venir éclairer ces questions fondamentales de la tectonique de l'Est de la France.

Je laisse à part les six doubles failles identifiées parfois sur de grandes longueurs en Lorraine centrale et méridionale; elles ne méritent pas le nom de « fossés étroits » et n'appellent probablement pas la même explication, car elles impliquent plutôt deux mouvements successifs distincts dans le temps.

(*) Séance du 2 juin 1958.
(1) H. P. Cornelius, *Neues Jahrb. f. Min. Geol. Pal.*, Beil. Bd 50, 1924, p. 57-120.
(2) *Bull. Carte Géol. Fr.*, n° 239, 51, 1953, p. 19.
(3) *Observations géologiques dans l'Est du bassin de Paris*, 2 tomes, 1955.

MÉTÉOROLOGIE. — *Sur la mesure radioélectrique de la vitesse et de la direction du vent jusqu'à une altitude dépassant* 30 km. Note de M. **Georges Barbé**, présentée par M. André Danjon.

En utilisant la méthode des sondages rapprochés dans le temps à 1 h d'intervalle environ, l'auteur a montré (1) le faible rôle de la turbulence dans la circulation atmosphérique en altitude.

L'étude expérimentale, pendant le mois de juillet 1957, de la variabilité de la circulation atmosphérique en altitude au voisinage des Alpes, a conduit l'auteur, afin d'obtenir des trajectoires semblables des deux ballons, à diminuer l'intervalle séparant deux sondages successifs. Finalement le procédé suivant a été mis au point qui a été exploité systématiquement depuis cette époque.

L'instrument de mesure utilisé est un radar fonctionnant sur une longueur d'onde de 10 cm et poursuivant automatiquement un réflecteur métallique « passif » du type trièdre trirectangulaire associé à un ballon et constituant l'organe sensible de la mesure (2).

Deux sondages complètement indépendants l'un de l'autre sont effectués entre le sol et une altitude voisine de 30 km grâce au lancer à 5 mn d'intervalle de deux ballons sondes donnant lieu alternativement, toutes les minutes, à une mesure de position au radar.

La superposition, sur un même graphique, des courbes donnant en fonction de l'altitude la variation des éléments suivants du vecteur vent : module, direction, grandeur du vent transversal (composante du vent total perpendiculaire à la direction radar-ballon) met en évidence à chaque niveau :

— la valeur de la grandeur à mesurer;
— une borne supérieure de l'erreur fortuite commise dans la mesure.

L'expérience de nombreux « sondages doubles » :

— 17 sondages en juillet 1957 sur le terrain d'aviation du Bourget-du-Lac, près de Chambéry;

— 164 sondages entre septembre 1957 et le 20 mai 1958 effectués pour la plupart dans la Région parisienne à l'Observatoire de Trappes (Seine-et-Oise)

a confirmé le rôle pratiquement nul de la turbulence dans la circulation

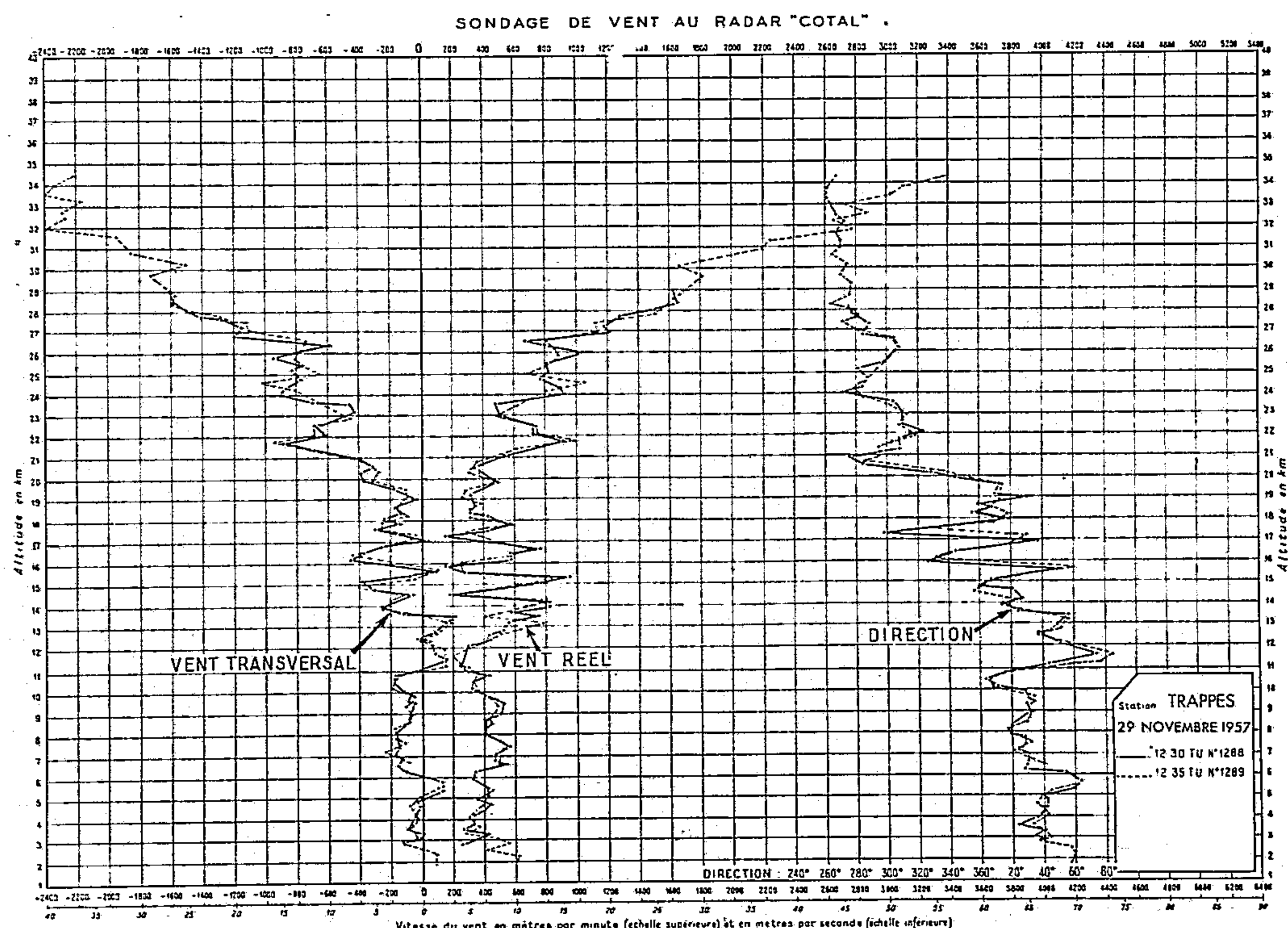


Fig. 1.

atmosphérique en altitude — dès le niveau de 2-3 km et jusqu'à 30 km et au-delà — à l'échelle adoptée pour les mesures, qui est plus fine que l'échelle météorologique synoptique :

— échelle de temps de 5 à 10 mn : intervalle séparant deux sondages successifs effectués en un même point;

— échelle d'espace de l'ordre de 200 à 300 m : épaisseur des couches élémentaires à l'intérieur desquelles le vent moyen est mesuré,

a mis en évidence l'existence d'une structure feuilletée de la circulation atmosphérique d'altitude qu'on peut caractériser succinctement de la façon suivante :

— le vecteur vent en altitude subit des variations discontinues affectant

généralement à la fois le sens et le taux de variation de la grandeur et de la direction du vent à la traversée de niveaux déterminés.

Entre deux de ces niveaux la variation de la force et de la direction du vent a lieu dans un même sens.

L'épaisseur des couches ainsi définies est fréquemment inférieure à 500 m.

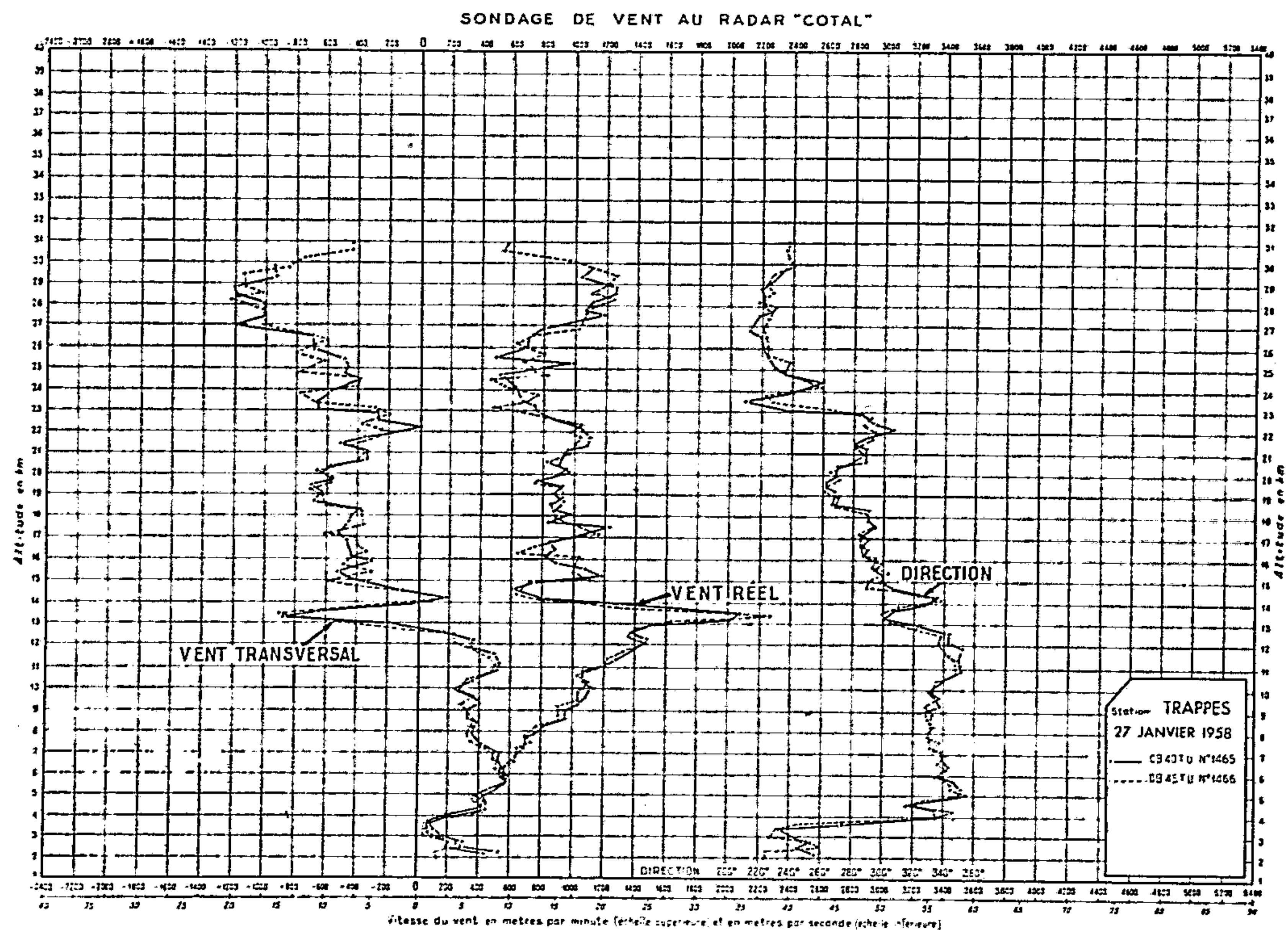


Fig. 2.

Deux exemples de sondages doubles sont présentés ci-contre (*fig.* 1 et 2) sous la forme de courbes donnant la variation en fonction de l'altitude z des trois grandeurs :

Module $\vec{V}$ du vent, direction D du vent en rose de 360°, grandeur du vent transversal V_t.

Le vecteur vent $\vec{V}$ est défini : à l'aide des variables de position R distance oblique radar-ballon, α angle d'azimut du radar, S angle de site du radar et des différences premières DR, Dα, DS de ces quantités par les formules approchées des projections radiale V_r et transversale V_t du vecteur vent :

$$V_r = \mathrm{DR}\cos\mathrm{S} - \mathrm{R}\sin\mathrm{S}\,\mathrm{DS},$$
$$V_t = \mathrm{R}\cos\mathrm{S}\,\mathrm{D}\alpha.$$

L'erreur ainsi commise en négligeant le carré des différences Dα et DS est négligeable, sauf en cas de vent faible.

La courbe $V_t = f(z)$ définit directement — avec une bonne approximation — les extremum de la courbe D(z).

(1) G.-D. Barbé, *O. M. M.*, session de Paris, 1957, C. I. M. O. (deux Mémoires); G.-D. Barbé, *Journal of the Meteorological Society of Japan the 75th Anniversary*, Tokyo, novembre 1957.

(2) G.-D. Barbé, *Météorologie Nationale*, Monographie n° 3, Paris, 1957.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la destruction* in vitro *de l'acide indole-acétique par les extraits de feuilles de Tabac ou de Pomme de terre*. Note (*) de Mme **Jenny Phipps**, présentée par M. Lucien Plantefol.

La comparaison de l'auxine-oxydase du Pois et des extraits de feuilles de Tabac ou de Pomme de terre montre qu'il ne peut s'agir pour ces deux plantes d'une action enzymatique. Ne s'accompagnant d'aucune absorption d'oxygène, la destruction de l'acide indole-acétique est accrue par un chauffage des extraits végétaux. L'acétone permet d'isoler une fraction qui a les propriétés de l'extrait initial.

C. Beauchamp a récemment signalé (1) que l'extrait de feuilles de *Nicotiana tabacum* détruisait partiellement l'acide indole-acétique (AIA) *in vitro*, bien que cet extrait contienne une faible quantité d'auxine (2). Voulant comparer cette action à celle de l'enzyme extraite des épicotyles de Pois étiolés (3), nous avons repris cette étude et l'avons étendue à la Pomme de terre.

La méthode utilisée est la technique de mise en évidence de l'*auxine. oxydase* (4) : une quantité donnée de tissu frais est broyée à froid, centrifugée ou exprimée à travers deux épaisseurs de mousseline. Le liquide obtenu, additionné de quantités convenables du tampon phosphate de Michaelis au pH 6,1, est alors mélangé aux solutions d'AIA. L'action destructrice est suivie, soit au photocolorimètre, soit à l'appareil de Warburg.

1° On observe, en présence de l'extrait de Pois, une absorption caractéristique d'oxygène; avec les extraits de Tabac ou de Pomme de terre, aucune (*fig.* 1).

2° La quantité d'auxine détruite augmente en fonction du temps avec l'extrait de Pois. Pour les deux Solanées, la réaction atteint d'emblée sa valeur maximum (*fig.* 2).

3° La concentration en AIA (*fig.* 3), comme la température (*fig.* 4), ont une action bien différente selon qu'on s'adresse à l'auxine-oxydase du Pois ou aux autres extraits.

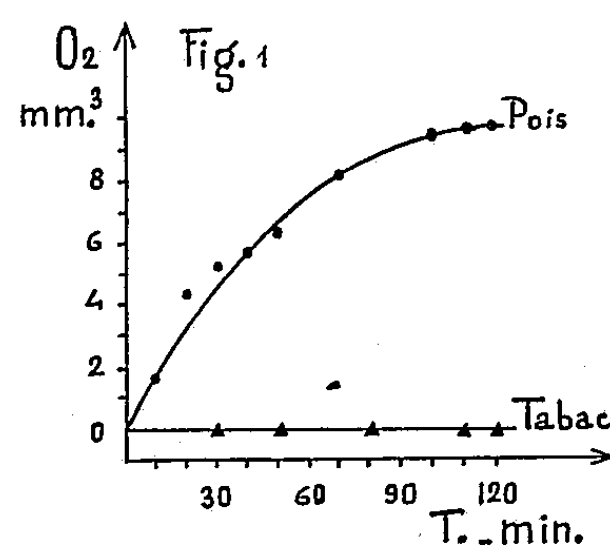
4° Après précipitation des protéines par l'acide trichloracétique, le filtrat de l'extrait de Pois est totalement inactif. Ce traitement n'a aucun effet sur les extraits de Pomme de terre ou de Tabac.

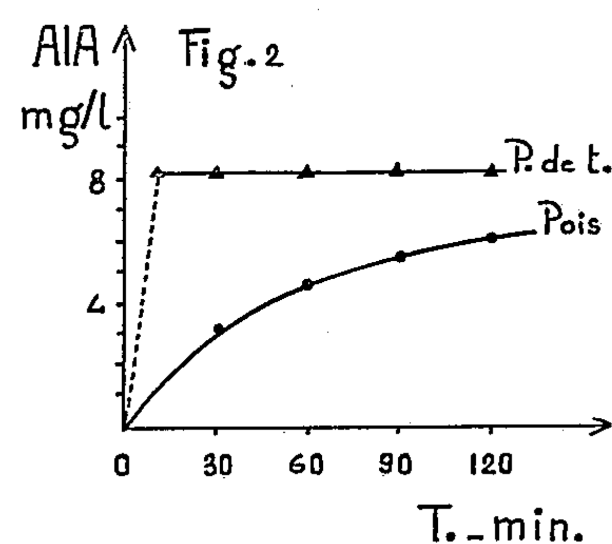
5° Une ébullition de 30 mn inactive l'auxine-oxydase. Au contraire,

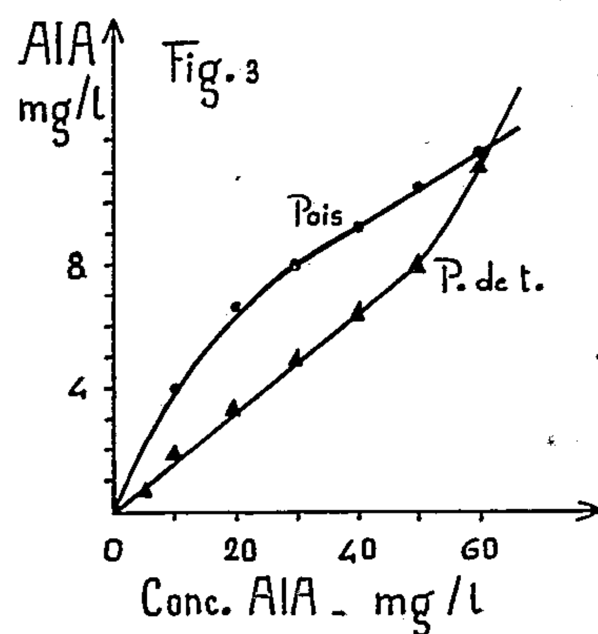
l'extrait de feuilles de Tabac ou de Pomme de terre est beaucoup plus actif. Cette transformation se produit dès les premières minutes de l'ébullition et est d'emblée totale. Elle commence d'ailleurs à des températures inférieures à 100° C :

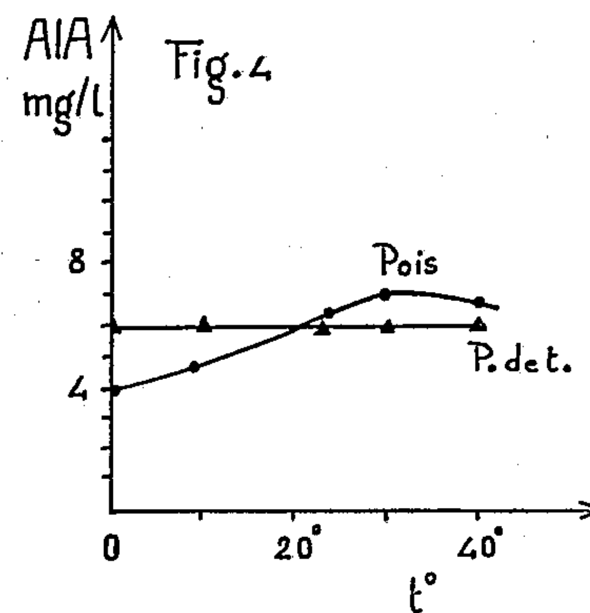
Tabac	Extrait cru................	9	mg d'AIA disparu sur 35 mg pour 1 l
	Après 30 mn d'ébullition....	25	» » » »
	Après 15 mn à 60°C........	18,6	» » » »
Pomme de terre	Extrait cru................	3,2	» » » »
	Après 30 mn d'ébullition....	12,6	» » » »

L'effet de l'ébullition est moins marqué, d'une part, dans le cas d'organes jeunes où l'activité est faible; d'autre part, dans le cas de feuilles mûres provenant de plantes en fin de végétation, où l'extrait cru a déjà une très forte activité destructrice de l'AIA.









O_2 mm³ : Oxygène absorbé.
AIA mg/l : Acide indole-acétique détruit en milligrammes par litre.

6° L'activité des feuilles ne subit aucune diminution par dessiccation sous vide à la température ordinaire. La stabilisation est totale : après plus d'un mois de conservation à 0° C, les poudres végétales, provenant

de feuilles ainsi desséchées puis broyées, ont exactement la même activité qu'au moment de leur préparation.

L'utilisation des poudres a permis de séparer de l'extrait brut une fraction active très soluble dans l'acétone, un peu moins dans l'éthanol à froid, et peu soluble dans l'eau. Épuisée par l'acétone, une poudre végétale devient absolument inactive. Par contre, la solution acétonique évaporée sous vide donne un résidu (très soluble dans le tampon pH 6,1) qui a toutes les propriétés du broyat de feuilles fraîches initial; en particulier, après ébullition, on retrouve l'exaltation de l'activité destructrice de l'AIA *in vitro*.

De l'ensemble de ces résultats, on peut conclure que la destruction *in vitro* de l'auxine par les extraits de feuilles de ces diverses Solanées n'est absolument pas enzymatique.

On pourrait rapprocher cette réaction de l'action de l'eau oxygénée et des peroxydes de l'éther (5). Malgré quelques analogies, on observe certaines différences. En particulier, les extraits végétaux paraissent *détruire effectivement* l'auxine, comme aussi l'acide *indol-butyrique*.

L'extrait acétonique, obtenu comme il est indiqué, évaporé à siccité et redissous dans le tampon, présente plusieurs des réactions caractéristiques des polyphénols et des quinones (6). Ces réactions sont plus intenses pour des extraits préalablement chauffés à 100° C.

Quelques dosages préliminaires nous ont permis de retrouver l'ensemble de ces résultats avec des extraits de feuilles de Tomate et de Jusquiame noire. Par contre, le cas des *tubercules* de Pomme de terre est tout différent : les substances détruisant l'auxine en sont absentes, quelles que soient la variété et l'époque de la récolte.

(*) Séance du 2 juin 1958.

(1) C. Beauchamp, *Rev. Gén. Bot.*, 1958 (sous presse).

(2) J. Pavillard et C. Beauchamp, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1240.

(3) Y. Tang et J. Bonner, *Arch. Biochem. and Biophys.*, 13, 1947, p. 11-25; W. D. Bonner, *Ann. Rev. Plant Phys.*, 8, 1957, p. 427-452.

(4) P. E. Pilet, *Rev. Gén. Bot.*, 64, 1957, p. 106-122; J. Reinert, H. Schraudole et U. Reinert, *Z. f. Naturf.*, 12 *b*, 1957, p. 569-576; R. E. Stutz, *Plant Physiol.*, 32, 1957, p. 31-39.

(5) S. Gordon, *Ann. Rev. Plant Physiol.*, 5, 1954, p. 341-378; S. Siegel et R. Weintraub, *Physiol. Plant.*, 5, 1952, p. 241-247.

(6) A. Brunel, *Traité pratique de Chimie végétale*, III, 1948, p. 125-131; D. Glick, *Methods of Biochemical Analysis*, I, 1954, p. 32-36; G. Klein, *Handbuch der Pflanzen Analyse*, II[1], 1932, p. 304-309.

(*Laboratoire de Physiologie végétale, Faculté des Sciences, Toulouse.*)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur les sous-produits que l'on peut retirer des graines de lin déshuilées : farines phytino-protéiques et sons mucilagineux.* Note de M. **Émile André** et M[lle] **Monique Maille**, présentée par M. Marcel Delépine.

En 1925 et 1926, l'un de nous [1] a appelé l'attention sur l'intérêt que pourraient avoir les industriels de l'huilerie à extraire de leurs sous-produits des farines particulières riches en phytines et en protéines et a insisté sur la valeur nutritive de certaines d'entre elles : farines d'amandes du grand soleil, des graines de lin et des graines de sésame déshuilées.

Les possibilités d'utiliser la farine d'amandes de soleil pour l'alimentation humaine ont fait, depuis cette époque, l'objet d'études méthodiques, notamment en ce qui concerne la nourriture de la première enfance. Ce produit a pris place parmi les aliments réservés aux nourrissons qui digèrent mal le lait (bouillies tournesolées) [2].

La farine de graines de lin déshuilées présente un inconvénient qui, à la vérité, n'est pas insurmontable, mais qui a retardé grandement l'étude de son emploi dans l'alimentation humaine. Elle contient une petite quantité d'un glucoside cyanogénétique, la linamarine, découverte en 1887 par Jorissen et Hairs [3]. Toutes les graines de lin ne contiennent pas une égale proportion de cette substance dont la teneur peut varier dans d'assez larges limites. Il y aurait intérêt, croyons-nous, à orienter la sélection des variétés de lin vers celles qui contiennent la quantité la plus faible de linamarine.

Nous avons repris, ces derniers temps, l'étude de la farine phosphoprotidique qu'on peut extraire des graines de lin. Pour cela, nous avons soumis la poudre de graines de lin, déshuilée par épuisement à l'essence légère de pétrole, aux méthodes de fractionnement par blutage utilisées en meunerie et nous avons pu retirer de notre matière première divers produits dont nous nous contenterons ici de donner la liste. Ce sont : 1° le gros son, constitué surtout par les plus gros débris de l'épisperme des graines; 2° le petit son constitué par des fragments plus fins de l'épisperme, fragments auxquels adhèrent, le plus souvent, la partie la plus extérieure de l'albumen; 3° une farine dite fine fleur, passant au tamis de soie n° 120. Elle représente la partie la plus friable de la graine, la partie interne, constituée, on le sait, par les cotylédons; 4° une farine seconde, que nous appelons farine de gruaux parce qu'elle est obtenue après la séparation de la farine fine fleur et du gros son en rebroyant les fragments moyens de l'amande constitués surtout par le tissu plus résistant de l'albumen.

Entre ces deux sortes de produits de moûture, farines et sons, se place

un petit reste, qui tient le milieu entre eux, et que nous appelons « les recoupettes ». La proportion qu'on obtient de ces divers produits est variable en passant d'une variété de graines de lin à une autre.

La culture du lin comporte, on le sait, des variétés exploitées pour la production de l'huile et des variétés exploitées pour la production des fibres textiles retirées de la tige. Ces dernières variétés fournissent aussi des graines, mais elles en produisent peu et celles-ci sont petites et plates. Au contraire, les graines des lins à huile sont produites en bien plus grande abondance; en outre, elles sont plus grosses et plus bombées; chez elles le tégument enveloppe une amande bien développée et riche en huile.

Nous avons eu la curiosité de rechercher quelles sont les quantités relatives de sons et de farine qu'on peut retirer : 1° des graines de lins à huile délipidées, et 2° des graines de lins textiles délipidées. Les résultats que nous avons obtenus figurent dans le tableau suivant :

LISTE ET PROPORTIONS DES DIFFÉRENTS PRODUITS QUE PEUVENT FOURNIR LES GRAINES DE LIN.

Huile (%).	Sons (%). Gros son, refus n° 40.	Sons (%). Petit son, refus n° 80.	Recoupettes, refus n° 120.	Farines, passent n° 120. Fine fleur.	Farines, passent n° 120. Gruaux.
1° Lins à huile.					
Lin Maroc (provenance Loiret). **Poids de 1 000 graines 13 g.**					
39,0...........	10,4	14,0	9,7	23,2	3,6
	24,4			26,8	
Lin pervenche (provenance Loiret). **Poids de 1 000 graines 9,1 g.**					
39,4...........	14,8	12,1	11,5	15,2	6,7
	26,9			21,9	
2° Lins textiles.					
Lin Moult (provenance Calvados). **Poids de 1 000 graines 5,0 g.**					
32,9...........	27,5	14,9	7,0	10,2	6,5
	42,4			16,7	
Lin Verson (provenance Calvados). **Poids de 1 000 graines 5,2 g.**					
31,6...........	13,2	12,3	9,6	11,6	11,0
	25,5			22,6	

(*) *Nota.* — Le numérotage (fort ancien) conservé par l'industrie de la meunerie pour les « soies à farines » correspond au nombre de mailles contenu dans un « pouce parisien », soit 27,07 mm. Il n'a jamais été aligné sur le système métrique, mais il est si profondément ancré dans les usages de la meunerie et de la boulangerie que nous avons jugé qu'il ne nous appartenait pas de le modifier.

En vue de poursuivre l'étude des farines (fine fleur et gruaux) nous avons fait des dosages comparés d'azote et de phosphore : 1° sur le produit déshuilé total et 2° sur les farines que le blutage avait permis d'en extraire. Notre intention n'est pas d'exposer ici en détails les résultats obtenus.

Nous nous contenterons, pour l'instant, de donner un seul exemple, celui des produits fournis par les graines de lin Maroc parce que cette variété de graines est celle qui nous a donné les rendements les plus élevés en farines. Le traitement mécanique par blutage nous a permis en effet, dans ce cas, de retirer de 1000 g de produit déshuilé, 440 g de farines. Nous avons constaté que les farines entraînent avec elles la majeure partie des substances azotées (albumines) et des substances phosphorées (phytines). Les 44 % de farines obtenues à partir du produit déshuilé total ont entraîné 62 % de l'azote et 73 % du phosphore contenus dans la matière initialement mise en œuvre. C'est donc à juste titre qu'on peut donner à ces farines le nom de farines « phytino-protéiques ». On sait d'ailleurs qu'elles sont surtout constituées par des grains d'aleurone. Sans doute, elles contiennent toujours un peu de linamarine, mais il est facile de se débarrasser de cette substance. Il suffit pour cela de les délayer avec une quantité suffisante d'eau pour obtenir une pâte épaisse. Celle-ci est étalée ensuite en couche mince et séchée à température modérée. Le produit sec est à nouveau réduit en farine. On sait que la racine de manioc contient, elle aussi, ce même glucoside cyanogénétique. Il n'y a pas lieu d'insister sur la valeur et l'importance des produits alimentaires qu'on en retire malgré cela.

De tous les sous-produits de l'huilerie, la graine de lin déshuilée est le seul dont on pourrait retirer deux sortes de produits utiles, savoir : 1° des farines phytino-protéiques dont il vient d'être question et 2° des sons mucilagineux (gros et petit son) qui contiennent des substances celluloso-pectiques (mucilages vrais) et qui pourraient avantageusement trouver emploi dans l'industrie textile comme produits d'apprêt.

(1) Brevets français nos 606.109 du 13 novembre 1925 et 636.206 du 15 octobre 1926.
(2) L. Ribadeau-Dumas et E. André, *Bull. Acad. Médecine*, 3e série, **101**, 1929, p. 620-629.
(3) *Bull. Acad. Roy. de Belgique*, [3], 14, 1887, p. 923.

ENDOCRINOLOGIE. — *Effets de la progestérone administrée en injections à la femelle du Rat blanc carencée en vitamine* A. Note (*) de M. **René Grangaud** et Mme **Thérèse Conquy**, présentée par M. Robert Courrier.

Chez la Ratte albinos carencée en vitamine A, des injections quotidiennes de 1 mg de progestérone provoquent un accroissement pondéral et le rétablissement d'un cycle œstral normal. Ces résultats suggèrent que la vitamine A intervient dans la constitution de systèmes enzymatiques catalysant, directement ou indirectement, la biosynthèse de la progestérone.

Le fléchissement puis l'arrêt de l'accroissement pondéral, la xérophtalmie et, pour la femelle, la kératinisation de l'épithélium vaginal (col-

pokératose) constituent chez le Rat blanc soumis à un régime dépourvu de facteurs vitaminiques A, les symptômes les plus réguliers et les plus manifestes de la carence.

L'aspect de l'épithélium vaginal de la ratte carencée est analogue à celui qui s'observe au cours de l'œstrus cyclique des femelles pubères normales, ce qui a fait dénommer *œstrus permanent* cette lésion carentielle. Une telle ressemblance entre un processus physiologique soumis à une régulation hormonale et l'une des conséquences pathologiques de la déficience en un principe nutritionnel indispensable évoque la possibilité d'une relation biochimique entre le mécanisme d'action de la vitamine A et celui des hormones génitales. Selon cette hypothèse il y a lieu de rechercher et éventuellement d'étudier non seulement l'action synergique des hormones œstrogènes, mais aussi la « fonction anti-œstrale » de la progestérone ([1]) sur l'évolution de la carence en vitamine A. Toutefois c'est l'intervention possible des œstrogènes dans l'installation et l'aggravation de la colpokératose qui a suscité le plus grand nombre de travaux ([2]), ([3]), ([4]), ([5]), ([6]), ([7]), ([8]), ([9]) sans que d'ailleurs des conclusions indiscutables se soient pour l'instant dégagées des données expérimentales ([10]). Peu d'auteurs ont envisagé l'éventualité d'une action de la progestérone susceptible de maintenir ou de restaurer, chez l'animal carencé, l'intégrité de l'épithélium vaginal : récemment Hays et Kendall ([11]) ont cependant constaté que, chez les lapines soumises pendant 12 à 13 semaines à un régime carencé en vitamine A, puis inséminées, des injections de cette hormone étaient suivies d'une augmentation importante du nombre des fœtus.

L'objet du présent travail a été d'étudier les effets d'injections de progestérone chez la Ratte albinos carencée en vitamine A.

Protocole expérimental. — 24 jeunes rattes Wistar pesant 32 g ont été sevrées et soumises à un régime de base dépourvu de facteurs vitaminiques A ([12]); chaque animal a reçu en outre quotidiennement pendant 40 jours, sous forme d'extrait huileux, une unité (0,3 μg) de vitamine A. Cette quantité, nettement inférieure à la dose minimum nécessaire à la couverture des besoins, permet cependant de retarder l'apparition des signes de carence jusqu'à l'âge de la puberté. Bien qu'à l'issue de cette période les frottis vaginaux aient révélé dans tous les cas la présence de placards kératinisés, les animaux ont encore été soumis pendant 15 jours au régime de base seul, puis ils ont été partagés en quatre lots homogènes qui ont reçu chaque jour respectivement :

Lot A : régime de base + 5 U. I. de vitamine A *per os* + 1 mg de progestérone;

Lot B : régime de base + 1 mg de progestérone;

Lot C : régime de base + 1 mg de progestérone + 2,5 mg de vitamine E.

Lot D : régime de base seul.

La progestérone [14] et la vitamine E [15] ont été dissoutes dans de l'huile végétale dévitaminée aux concentrations respectives de 2 et 5 mg/ml. L'administration en a été effectuée par injections sous-cutanées.

Résultats expérimentaux. — Tous les animaux du lot A ont recommencé à prendre du poids et sont redevenus normaux tandis que tous ceux du lot D (témoins) dépérissaient et mouraient entre le 74e et le 77e jour après le sevrage. Tous les sujets du lot C sont morts entre le 85e et le 92e jour sans cependant qu'ait été enregistrée une chute de poids aussi importante que dans le cas des témoins. Enfin sur les six rats du lot B, quatre sont morts entre le 76e et le 82e jour; les deux survivants après avoir présenté entre le 56e et le 70e jour un très mauvais état général, comparable à celui des témoins, ont recommencé à prendre du poids pour atteindre respectivement 100 et 125 g au 90e jour après le sevrage. A cette date les cellules basophiles sont apparues dans les frottis vaginaux qui sont redevenus absolument normaux. L'état général des deux sujets était excellent; ils présentaient cependant une xérophtalmie discrète — à peine perceptible pour l'un d'eux.

Discussion. — Ces expériences montrent que la progestérone injectée à la Ratte albinos carencée en vitamine A est susceptible d'abolir certains des effets de la carence en provoquant un accroissement pondéral, en restaurant l'intégrité de l'épithélium vaginal et en rétablissant un cycle œstral normal chez des animaux en état d'œstrus permanent. Elles établissent ainsi une interrelation vitaminique et hormonale et suggèrent que la vitamine A intervient dans la constitution de systèmes enzymatiques catalysant, soit directement, soit indirectement, la biosynthèse de la progestérone.

En dehors de ses effets spécifiques sur la muqueuse vaginale, l'utérus, la glande mammaire et l'hypophyse antérieure, la progestérone conduit elle-même à des substances stéroïdes actives telles que : 11-désoxycorticostérone, corticostérone, cortisol, aldostérone, aux hormones androgènes et, indirectement, aux œstrogènes. Les résultats expérimentaux qui viennent d'être rapportés s'intègrent donc aux recherches susceptibles d'éclairer le mécanisme biochimique encore inconnu de l'intervention de la vitamine A non seulement au niveau des fonctions de reproduction, mais encore dans le métabolisme général : la nature de l'interrelation vitaminique et hormonale mise en évidence permet en particulier d'entrevoir la raison de la diversité et de la gravité des perturbations fonctionnelles et des lésions organiques engendrées par la carence en vitamine A.

(*) Séance du 12 mai 1958

(1) R. Courrier et R. Kehl, *The Proc. of the second Intern. Congress for sex Research*, Londres, 1930.
(2) H. Selye, *Arch. Dermatol. and Syphilol.*, 48, 1943, p. 188-192.
(3) K. Mc Cullough et G. Dalldorf, *Arch. Pathol.*, 24, 1937, p. 486-496.
(4) T. C. Sherwood, O. R. Depp, G. P. Birge et H. B. Dotson, *J. Nutrition*, 14, 1937, p. 481-486.
(5) H. Brody et S. Goldman, *Endocrinology*, 29, 1941, p. 164.
(6) J. D. Sabella, H. A. Bern et R. H. Kahn, *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, 76, 1951, p. 499-503.
(7) M. H. Hardy, J. D. Biggers et P. J. Claringbold, *Nature*, 172, 1953, p. 1196-1197.
(8) R. H. Kahn, *Nature*, 174, 1954, p. 317.
(9) H. B. Fell et E. Mellanby, *J. Physiol.* (London), 119, 1953, p. 470-488.
(10) J. S. Lowe et R. A. Morton, *Vitamins and Hormones*, 14, 1956, p. 97-132.
(11) R.-L. Hays et K. A. Kendall, *J. Nutrition*, 59, 1956, p. 337.
(12)

Dextrine	63,5 g
Caséine dévitaminée	17,0
Mélange salin (13)	4,0
Levure de bière sèche	3,5
Huile d'arachides dévitaminée	12,0

(13) Formule de T. H. Osborne et L. B. Mendel, *J. Biol. Chem.*, 37, 1919, p. 559.
(14) Progestérone cristallisée Grémy fournie par les Établissements D. Note à Alger.
(15) Acétate d'α-tocophérol « Hoffmann-La-Roche ».

(*Laboratoire de Chimie biologique,*
Faculté de Médecine et Pharmacie d'Alger.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Recherches sur les fonctions gonadostimulante, thyréostimulante et corticostimulante de parties de préhypophyse soustraites à leurs relations avec la neurhypophyse chez le Cobaye.* Note (*) de MM. **Max Aron** et **Alexandre Petrovic**, présentée par M. Robert Courrier.

Des parties de la préhypophyse ont été soustraites à leurs relations avec la neurhypophyse au moyen de deux procédés : d'une part l'homogreffe intratesticulaire chez des animaux hypophysectomisés, d'autre part l'hypophysectomie incomplète comportant le maintien intrasellaire de restes déconnectés. On a étudié l'activité hormonogène du parenchyme restant dans ces deux conditions.

Méthodes de recherches. — 1. Nous avons pratiqué, chez le Cobaye, des homogreffes intratesticulaires de fragments de *pars distalis* dans les conditions de nos expériences antérieures à ce sujet (1), (2), (3), (4), (5). De quatre semaines à plusieurs mois après l'implantation, on a effectué l'hypophysectomie chez ces animaux; 9 à 11 jours plus tard, on a procédé à l'autopsie. Le caractère total de l'hypophysectomie a été vérifié et l'on a prélevé les testicules, les surrénales et la thyroïde aux fins d'examen histologique. Nous disposons de 26 observations.

2. Dans une autre catégorie d'expériences, on a, chez le Cobaye, réalisé une hypophysectomie incomplète, en ménageant des restes intrasellaires de *pars distalis* de dimensions et de topographie variées. L'autopsie a été faite au bout de 9 à 11 jours; 42 expériences de ce type ont abouti à des résultats significatifs, fondés sur l'examen du reste préhypophysaire, des testicules, des surrénales et de la thyroïde.

Résultats expérimentaux. — 1. Chez les animaux hypophysectomisés porteurs d'un greffon intratesticulaire de *pars distalis*, quel que fût son volume et sa composition en cellules de divers types, nous avons observé le maintien total ou significatif (par rapport aux témoins hypophysectomisés, non porteurs de greffons, après le même délai) de l'activité spermatogénétique dans le testicule non inoculé. En revanche, dans tous les cas, le cortex surrénal et la thyroïde ont subi la même involution que chez les animaux sans hypophyse non porteurs de greffons [6].

2. Les restes intrasellaires ont donné des résultats différents selon leur topographie.

a. Des restes appartenant à la zone antérieure, latérale ou postérolatérale de la *pars distalis*, quel que fût leur volume, *séparés du lobe nerveux* par un intervalle visible à l'autopsie, ou bien coupés de leurs connexions avec la neurhypophyse grâce à l'extirpation de celle-ci, ont manifesté une activité gonadotrope quasi normale, se traduisant par l'intégrité morphologique de la lignée séminale, mais se sont montrés dépourvus d'activité thyréotrope et corticotrope, le cortex surrénal et la thyroïde apparaissant involués comme après l'hypophysectomie totale.

b. Des restes appartenant à la zone postérieure ou postérolatérale de la *pars distalis*, *ayant conservé leurs rapports anatomiques avec le lobe postérieur*, ont également manifesté une activité gonadotrope normale, mais en outre, sur huit cas de cette catégorie, ils ont complètement maintenu la structure du cortex surrénal dans cinq cas, significativement dans deux cas et partiellement dans un cas. L'activité de la thyroïde n'a été maintenue significativement que dans deux cas.

Discussion des résultats. — Quelles que soient leurs dimensions (à partir de la valeur de 1/20e environ du parenchyme préhypophysaire total) les greffons aussi bien que les restes intrasellaires de *pars distalis*, déconnectés de la neurhypophyse, continuent à assurer la fonction gonadostimulante qui, chez le Cobaye, paraît donc indépendante des relations neuro-préhypophysaires.

En revanche, dans ces conditions, la *pars distalis* n'exerce ni la fonction corticostimulante, ni la fonction thyréostimulante, même si les greffons ou les restes intrasellaires contiennent des cellules acidophiles ou des cellules basophiles ou des cellules Gomori-positives (thyréotropes).

Les deux dernières fonctions semblent donc requérir l'intégrité des

relations anatomiques neuro-préhypophysaires. Cette interprétation est validée par les cas où des restes intrasellaires sont restés en relation avec la neurhypophyse. On observe alors le maintien de la fonction corticostimulante. La fonction thyréostimulante n'est cependant assurée que si le reste s'étend assez vers la zone antérolatérale de la *pars distalis* pour contenir des cellules dites « thyréostimulantes ».

Nos expériences n'excluent cependant pas que le greffon ou le reste intrasellaire déconnectés conservent un faible « fonctionnement de base » thyréotrope et corticotrope comme le suggèrent, en ce qui concerne la fonction thyréostimulante, nos observations antérieures sur l'homogreffe intrathyroïdienne de préhypophyse (7), (8).

(*) Séance du 28 mai 1958.

(1) A. Petrovic, C. Weill et M. Deminatti, *C. R. Soc. Biol.*, 147, 1953, p. 495.

(2) A. Petrovic, *Recherches sur le mode d'action gonadostimulante de la préhypophyse sur le testicule chez le Cobaye* (*Thèse de Doctorat en Médecine*, 1954, *Le nouvel Alsacien*, Strasbourg, 76 pages).

(3) A. Petrovic, M. Deminatti et C. Weill, *C. R. Soc. Biol.*, 148, 1954, p. 383.

(4) M. Aron et A. Petrovic, *C. R. Ass. Anat.*, n° 84, 1955, p. 200.

(5) A. Petrovic et M. Aron, *Soc. Biol. de Strasbourg*, séance du 18 janvier 1958, *C. R. Soc. Biol.* (sous presse).

(6) R. Courrier et A. Colonge ont fait, chez le Rat, des observations qui vont dans le même sens (*Comptes rendus*, 245, 1957, p. 388).

(7) A. Petrovic et M. Aron, *C. R. Soc. Biol.*, 149, 1955, p. 1030.

(8) A. Petrovic et M. Aron, *C. R. Ass. Anat.*, n° 92, 1957, p. 1159.

ENDOCRINOLOGIE. — *Glandes surrénales et lactogenèse. Action de la surrénalectomie et de la cortisone.* Note (*) de M. **Jean-Marie Meunier**, présentée par M. Robert Courrier.

La surrénalectomie s'oppose à l'apparition de la montée laiteuse survenant normalement après la cessation d'un traitement mammogène œstro-progestéronique. La cortisone fait réapparaître la lactogenèse dans ces mêmes conditions expérimentales. Elle est également capable de susciter une montée laiteuse pendant l'administration du traitement mammogène.

Diverses théories tentent d'expliquer la montée laiteuse, ou lactogenèse [*cf.* (1) à (6)], la prolactine y joue un rôle fondamental, celui de la corticosurrénale reste encore discuté [*cf.* Courrier, Baclesse et Marois (8), S. J. Folley et F. H. Malpress (1), S. J. Folley (2), J. Meites (3), (4), G. Mayer et M. Klein (5), G. Mayer et A. J. Duluc (6)]. Cette Note résume l'expérimentation entreprise en vue de préciser le rôle de la corticosurrénale et de la cortisone dans la montée laiteuse qui succède à l'arrêt de l'administration d'un traitement synergique œstro-progestéronique responsable du

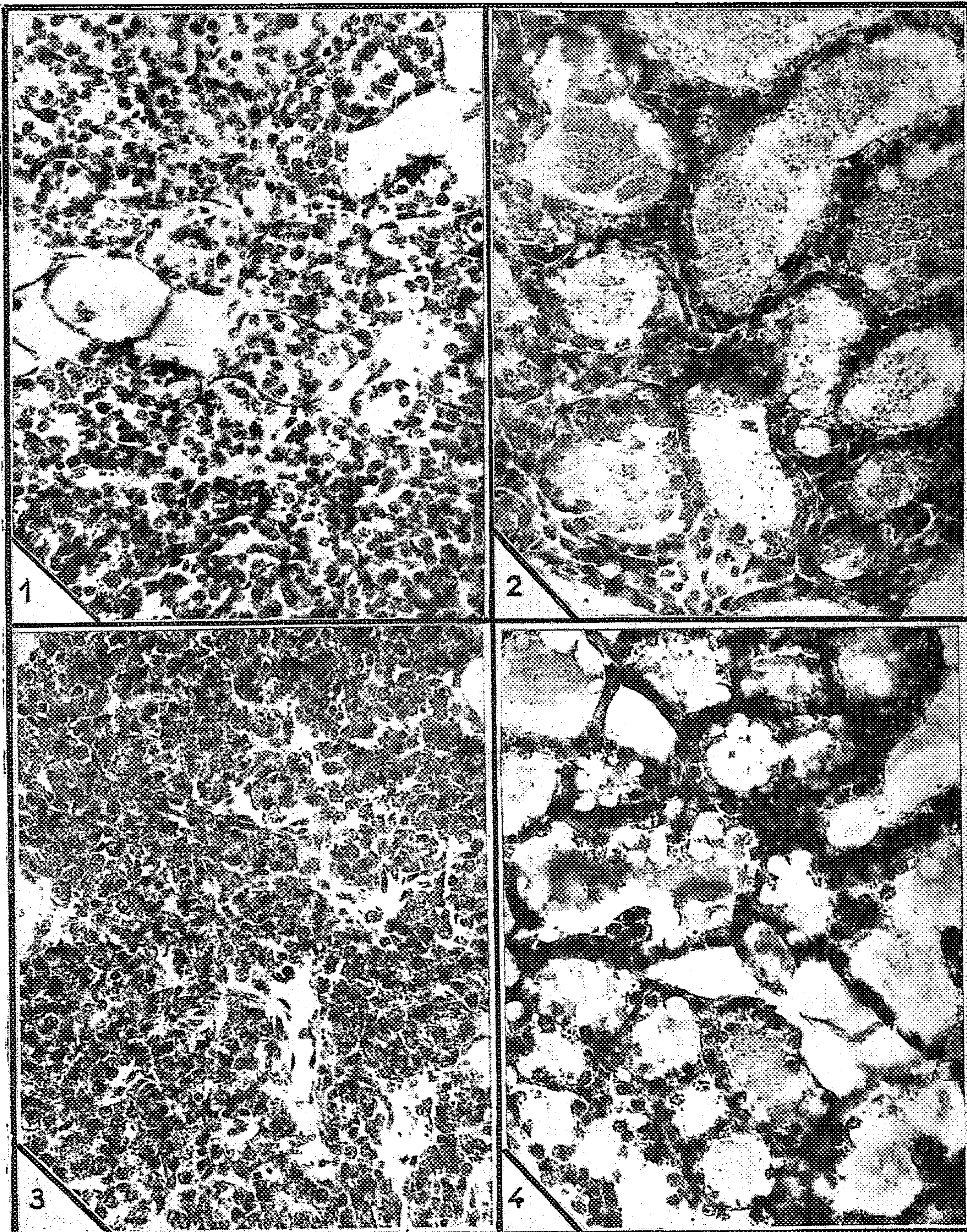
développement mammaire. Ce phénomène a été mis en évidence dans des travaux antérieurs [J. M. Meunier et J. Rouault ([7])].

Technique et résultats. — Des rattes albinos de souche Wistar-Commentry, vierges, sont castrées lorsque leur poids atteint 120 g en moyenne. Trois à quatre semaines après l'opération, les animaux sont injectés, pendant trois jours, de 50 U. I. de benzoate d'œstradiol par jour; le lendemain de la dernière injection est compté comme premier jour de l'expérience. Les animaux (60 en totalité) sont répartis en deux séries, suivant qu'ils sont surrénalectomisés ou non.

Vingt rattes non surrénalectomisées sont divisées en deux lots. Dans le premier lot, des rattes sont injectées pendant 12 jours de progestérone et d'œstradiol, aux doses respectives de 5 mg et de 25 U. I. par jour. Les animaux sacrifiés le 13e jour, présentent une glande mammaire très développée, composée d'acini tous fermés et ne présentant aucun signe de sécrétion (*fig.* 1). D'autres rattes qui ne subissent le même traitement mammogène que pendant 9 jours seulement, présentent au 13e jour des acini mammaires développés, mais ouverts et remplis du produit de sécrétion (*fig.* 2). Dans le deuxième lot, les rattes subissent, pendant 12 jours, le traitement œstro-progestéronique; certaines d'entre elles sont injectées, pendant la même période de 12 jours, d'acétate de cortisone à la dose quotidienne de 5 mg; chez d'autres rattes, la cortisone n'est administrée que pendant les 3 derniers jours du traitement œstro-progestéronique. Dans les deux cas, la glande mammaire, dont le développement lobulo-alvéolaire est important, présente des signes de sécrétion manifestes dans les acini qui sont largement déplissés.

Quarante rattes surrénalectomisées sont également divisées en deux lots, suivant qu'elles reçoivent de la cortisone ou non.

Chez les animaux qui sont surrénalectomisés, le 1er, le 7e ou le 9e jour, le traitement par la progestérone et l'œstradiol est continué, tantôt pendant 9 jours (*fig.* 3), tantôt pendant 12 jours. Dans tous les cas, la glande mammaire prélevée au 13e jour, montre un développement analogue à celui des séries précédentes, mais ses acini sont constamment fermés, en particulier chez les animaux non traités à partir du 9e jour (*fig.* 3). Alors que chez les animaux non surrénalectomisés, l'arrêt du traitement mammogène, par la progestérone et l'œstradiol, est suivi d'une montée laiteuse (*fig.* 2), celle-ci n'a plus lieu chez les rattes préalablement surrénalectomisées (*fig.* 3). Des rattes sont surrénalectomisées le 9e jour du traitement mammogène, qui chez les unes dure 12 jours, chez les autres 9 jours seulement; elles sont injectées de cortisone (5 mg par jour) du 10e au 12e jour. Ces animaux présentent au 13e jour de l'expérience d'importants signes de sécrétion mammaire et des acini déplissés par les produits élaborés. La même activité sécrétoire intense se manifeste chez



G. × 340.

les animaux surrénalectomisés le 1[er] jour du traitement œstro-progestéronique, injectés pendant 12 jours de benzoate d'œstradiol, de progestérone et de cortisone (respectivement 25 U. I., 5 mg et 5 mg par jour) (*fig.* 4).

Nombre d'animaux.	Surrénalectomie. —	Jour de l'opération.	Durée d'administration du traitement mammogène (jours).	Cortisone (5 mg p. jour).	Date du sacrifice (jour).	Nombre d'animaux présentant des acini mammaires déplissés, avec sécrétion mammaire.
5.......	o	o	12	o	13[e]	o (*fig.* 1)
5.......	o	–	9	o	13[e]	5 (*fig.* 2)
5.......	o	–	12	1[er] au 12[e]	13[e]	5
5.......	o	–	12	9[e] au 12[e]	13[e]	5
5.......	+	1[er]	12	o	13[e]	o
5.......	+	1[er]	9	o	13[e]	o (*fig.* 3)
5.......	+	1[er]	12	1[er] au 12[e]	13[e]	5 (*fig.* 4)
5.......	+	9[e]	12	o	13[e]	o
5.......	+	9[e]	12	9[e] au 12[e]	13[e]	5
5.......	+	9[e]	9	o	13[e]	o
5.......	+	9[e]	9	9[e] au 12[e]	13[e]	5
5.......	+	7[e]	9	o	13[e]	o

(*) Séance du 28 mai 1958.

(1) *Brit. Med. Bull.*, 5, 1947, p. 135-141.

(2) *Actualités Biochimiques*, n° 18, Desoer, Liège et Masson, Paris, 1954.

(3) *Rev. Canad. Biol.*, 13, 1954, p. 359-370.

(4) *Ann. Endocrinol.*, 17, 1956, p. 520-525.

(5) *Ann. Nutr. et Alim.*, 3, 1949, p. 667-748.

(6) *Arch. Sci. Physiol.*, 9, 1955, p. 77-114.

(7) *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 1541-1545.

(8) *J. Physiol.*, Paris, 45, 1953, p. 327-374.

CYTOLOGIE. — *Démasquage des lipides du chromosome géant des glandes salivaires de Chironome par digestion enzymatique des protéines.* Note de M. **Simon Idelman**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les digestions peptiques et tryptiques ont déjà été employées en vue de démasquer les « lipoïdes » de leur complexe lipoprotéique. Mais leur utilisation n'avait pas permis de mettre en évidence des lipides dans le chromosome.

Explication des figures.

Fig. 1. — Fixation au liquide de Helly. Chromosome géant de la glande salivaire du Chironome. Coloration au noir Soudan. Grandissement final (G × 1 000).

Fig. 2. — Fixation au liquide de Bouin. Chromosome géant de la glande salivaire du Chironome. Coloration au noir Soudan après une digestion peptique, précédée d'une oxydation permanganique. Grandissement final (G × 1000).

1



2



Nous avons eu la curiosité de reprendre ces travaux sur les cellules des glandes salivaires de Chironome en précédant l'attaque protéique d'une oxydation permanganique.

La digestion peptique est faite avec 2 mg/ml de pepsine titre 100 dans ClH 0,02 N à 37° pendant 1 et 3 h.

La digestion trypsique est faite avec la trypsine Mann à 0,5 mg/ml dans le tampon phosphate à pH 6,0 à 37° pendant 1 et 2 h.

Les fixations à l'acétone ou au mélange de Carnoy ne se sont pas avérées favorables à la coloration au noir Soudan. Nous avons donc utilisé, soit le liquide de Bouin peu acétifié, soit le liquide de Helly, inclus à la paraffine et procédé à la digestion sur lame.

Les lames ont ensuite été colorées par le noir Soudan précédé ou non d'une oxydation au mélange de Gomori.

Résultats. — *a.* Après digestion *trypsique*, quelle que soit la fixation utilisée, les lipides du « chromosome géant » n'ont pu être démasqués.

b. Après digestion *peptique*, deux cas se sont présentés :

— fixation au liquide de Helly : le chromosome n'apparaît pas plus nettement qu'après une coloration sans digestion préalable (1);

— fixation au liquide de Bouin (qui donne normalement une réaction au noir Soudan négative même après oxydation préalable) : nous avons eu la surprise de voir apparaître en noir, après une digestion modérée précédée d'une oxydation, non seulement les bandes, mais aussi un *contour* très net. Cette mise en évidence d'un contour, étant donné les conditions spéciales dans lesquelles nous l'avons coloré, ne peut être due à un phénomène d'adsorption du colorant utilisé. Par ailleurs, le témoin à la pyridine est bien négatif. Le contour se détache de la limite périphérique des bandes et apparaît dans les cas favorables sous forme d'une ligne continue à la limite des « interbandes ». La digestion peptique révèle donc une *membrane* colorable par le noir Soudan. Cette membrane est vraisemblablement de nature lipoprotéique. Ceci confirme les constatations de d'Angeloqui, par microdissection, décelait une membrane dans le chromosome géant du Chironome (2).

Après une digestion modérée sans oxydation, les bandes apparaissent faiblement colorées, mais on ne décèle jamais de contour.

La digestion peptique permet donc, sur des pièces fixées au liquide de Bouin, de démasquer les lipides du chromosome à condition de pratiquer au préalable une oxydation assez énergique au mélange de Gomori. On comprend cette action lorsqu'on sait que la digestion peptique attaque électivement les protéines non basiques [Kaufmann, 1949 (3)]. L'absence de résultats avec le liquide de Helly provient peut-être d'une dénaturation plus poussée de la protéine.

Inversement, nous avons pu constater qu'une extraction des lipides à la pyridine favorise la digestion de ces protéines.

Ces résultats confirment l'existence d'un complexe lipoprotéique au niveau du « chromosome géant » du Chironome; dans ce complexe les lipides paraissent liés à des protéines non histones.

(1) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1098.
(2) E. G. D'ANGELO, *Biol. Bull.*, 90, 1946, p. 71-87.
(3) B. P. KAUFMANN, *Science*, U. S. A, 109, 1949, p. 443-444.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres Organisés,*
105, *boulevard Raspail, Paris*, 6e.)

CYTOLOGIE. — *Les nombres chromosomiques chez quelques espèces d'Oribates (Acariens).* Note (*) de M. **Georges Taberly**, transmise par M. Albert Vandel.

Aucune numération chromosomique n'a encore été effectuée, à ma connaissance, chez les Oribates.

Je ne ferai état, dans ces premiers résultats, que des observations faites sur des mâles; ces observations sont relatives à trois espèces bisexuées : *Hermannia gibba* (Koch), *Poroliodes farinosus* (Koch), *Xenillus tegeocranus* (Herm.), et à deux espèces parthénogénétiques : *Nothrus palustris* Koch et *Platynothrus peltifer* (Koch). Bien que chez ces dernières la parthénogenèse, démontrée par élevages (1), soit de type thélytoque, on sait cependant qu'il existe, chez chacune d'elles, de rares mâles que Grandjean (2) qualifie d'ataviques. L'étude cytologique que j'ai faite de ces mâles révèle une spermatogenèse comparable à celle des espèces bisexuées, tout au moins jusqu'au début de la spermiogenèse.



Fig. 1. — Métaphase spermatogoniale en vue polaire, chez *Hermannia gibba* ($2n = 16$).
Fig. 2, 3, 4. — Métaphases de divisions de spermatocytes I, en vue polaire; 2, *Hermannia gibba* ($n = 8$); 3, *Poroliodes farinosus* ($n = 9$); 4, *Nothrus palustris* ($n = 9$) ($\times$ 3 300).

Tous les stades de la spermatogenèse peuvent s'observer chez l'adulte. L'étude chromosomique a été effectuée sur coupes sériées après fixation au Bouin-Dubosq-Brasil et coloration par la méthode de Feulgen.

D'une manière générale, la petitesse des figures de division est telle qu'un dénombrement précis des chromosomes ne peut être effectué qu'à

la métaphase de division des spermatocytes de premier ordre : à ce stade, les chromosomes bivalents sont tellement condensés et d'une taille si infime, qu'ils apparaissent tous, en vue polaire, comme des corps à peu près sphériques; ce même aspect punctiforme des chromosomes se retrouve d'ailleurs aussi bien dans les métaphases de division des spermatocytes II que dans les mitoses spermatogoniales. Ces dernières, souvent bloquées ou du moins difficilement déchiffrables, permettent cependant, dans les préparations les plus favorables, d'apprécier, et plus rarement (*Hermannia gibba*) de déterminer le nombre diploïde. En définitive, dans tous les cas, le nombre haploïde seul a pu être établi avec certitude. Sa valeur, dans les différentes espèces étudiées, est indiquée dans le tableau ci-dessous :

Familles.	Espèces.	*n.*
F. Hermanniidæ..............	*Hermannia gibba* (Koch)	8
F. Liodidæ....................	*Poroliodes farinosus* (Koch)	9
F. Liacaridæ..................	*Xenillus tegeocranus* (Herm.)	9
F. Nothridæ.................	*Nothrus palustris* Koch	9
F. Camisiidæ.................	*Platynothrus peltifer* (Koch)	9

Si, pour les espèces bisexuées, j'ai pu examiner un grand nombre d'exemplaires et retrouver ces valeurs chez plusieurs d'entre eux, en ce qui concerne les espèces parthénogénétiques, je n'ai disposé, pour chacune d'elles, que d'un (*Nothrus palustris*) ou deux (*Platynothrus peltifer*) individus. L'absence de tout dimorphisme sexuel chez ces espèces, comme d'ailleurs chez l'immense majorité des Oribates, rend difficile, sinon impossible, la recherche systématique des ♂ que le hasard permet seul d'obtenir. Mais même pour ces espèces parthénogénétiques, j'ai pu procéder, sur chaque individu, à plusieurs numérations chromosomiques car la spermatogenèse est de type cystique, et un cyste favorable renferme de nombreuses figures de division dont plus d'une est souvent déchiffrable.

A l'examen du tableau qui précède, on ne manque pas d'être surpris par l'homogénéité du nombre haploïde chez des espèces qui appartiennent pourtant à autant de familles distinctes ([3]). Il est même vraisemblable que ce chiffre dominant de 9 est valable pour bien d'autres espèces chez qui je l'ai entrevu sans avoir pu encore en obtenir une preuve irréfutable.

(*) Séance du 2 juin 1958.

([1]) F. GRANDJEAN, *Bull. Mus. Hist. Nat.*, 2e série, 19, no 1, 1947, p. 76-83, et no 5, 1947, p. 395-402.

([2]) *Comptes rendus*, 212, 1941, p. 463-467.

([3]) GRANDJEAN, *Bull. Soc. Zool.*, 78, 1953, nos 5-6, p. 421-446.

ENTOMOLOGIE. — *Biologie et morphologie larvaire d'*Isereus serullazi *F.*, Isereus colasi *Bon. et* Cytodromus dapsoïdes *Ab.* Note de Mme **Sylvie Deleurance**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'étude de la biologie larvaire d'*Isereus serullazi* F., *Isereus colasi* Bon. et *Cytodromus dapsoïdes* Ab. nous permet de placer ces nouvelles espèces dans le type biologique *longicornis* que nous avons défini, en opposition avec le type *delarouzeei* plus proche du développement habituel des larves de Coléoptères (1).

En effet, comme toutes les larves du type *longicornis*, celles d'*Isereus serullazi* F., *Isereus colasi* Bon. et *Cytodromus dapsoïdes* Ab. se caractérisent par leur extrême richesse en matières de réserve. Les œufs qui leur donnent naissance, pondus au rythme de 1 à 2 chaque mois durant *toute* l'année sont relativement très gros. Dès leur éclosion ou quelques jours après, ces larves s'enferment dans une logette entièrement close où elles effectuent leur nymphose. Aucune prise de nourriture, aucune mue ne s'observe durant toute la vie larvaire. Les durées de développement sont sensiblement égales à celles qu'on observe chez *Troglodromus bucheti gaveti* S. C. D. : incubation, 3 à 4 mois; vie larvaire, 4 mois environ; vie nymphale, 4 mois. Notons toutefois chez *Cytodromus dapsoïdes* Ab. un net allongement dans la durée du développement embryonnaire : 5 mois, avec peut-être une diapause dans la période initiale.

L'étude de la *morphologie* larvaire d'*Isereus serullazi* F., *Isereus colasi* Bon. et *Cytodromus dapsoïdes* Ab. apporte des données nouvelles.

En effet, si biologiquement ces trois larves se classent dans le type *longicornis*, morphologiquement seule celle de *Cytodromus dapsoïdes* Ab. répond à ce type — avec quelques restrictions que nous soulignerons — celles d'*Isereus serullazi* F. et *Isereus colasi* Bon., au contraire, rentrent dans le type *delarouzeei*. Nous avions déjà noté cette indépendance à propos de *Troglodromus bucheti gaveti* S. C. D.

Comme toutes les larves du stade I de ce dernier type, celles d'*Isereus serullazi* F. et *Isereus colasi* Bon. possèdent des soies composées, un rétinacle aux deux mandibules, des cerques biarticulés dont le deuxième article (encore assez court) porte une fine ciliature. Les paraglosses existent, plus ou moins visibles. Mais, comme chez *Troglodromus bucheti gaveti* S.C.D., il n'y a pas de *prostheca* à la mandibule droite.

Il y a peu de différence entre les larves d'*Isereus serullazi* F., *Isereus colasi* Bon. et *Troglodromus bucheti gaveti* S. C. D. (2), à part leur taille et la grandeur relative des organes, le labre paraissant fournir les meilleurs caractères systématiques. Ainsi chez *Isereus*, l'espace intersensillaire est

plan avec une échancrure médiane entre les deux sensilles coniques ventrales. La première soie marginale ventrale est plus longue chez *Isereus*. L'épipharynx comprend deux rangées latérales de 3 papilles et une rangée transversale de 12 à 13 papilles.

La larve de *Cytodromus dapsoïdes* Ab. présente une morphologie particulière. Si, par ses principales caractéristiques, elle s'apparente étroitement au type *longicornis*, elle n'en possède pas moins des caractères qui suggèrent un rapprochement avec le type *delarouzeei*. En effet, ses soies dorsales longues et fines ont leur apex en fer de lance. Sa mandibule ne porte ni rétinacle ni prostheca, mais une formation chitineuse rappelant un rétinacle (??). Les cerques sont nettement biarticulés et le deuxième article (très court) porte déjà une légère ciliature. Propre à cette larve est la formation d'une sorte de « nasal » au niveau des sensilles coniques du labre, un large espace séparant les sensilles coniques dorsales des premières soies marginales ventrales.

Ainsi dans la série phylétique de *Cytodromus* (Jeannel) ([3]) se détachent nettement les larves de *Cytodromus dapsoïdes* Ab., d'une part, et celles de *Troglodromus bucheti gaveti* S. C. D., d'*Isereus serullazi* F. et *colasi* Bon., d'autre part, ce qui est en accord avec la classification systématique.

On doit noter que, par ses caractères morphologiques, la larve de *Cytodromus dapsoïdes* Ab. s'oriente nettement vers le type *longicornis* alors que chez *Isereus* comme chez *Troglodromus* se retrouvent essentiellement les caractères *delarouzeei*.

En conclusion nous soulignerons une fois de plus que morphologie et biologie larvaire ne vont pas obligatoirement de pair. Certes toutes les larves connues du type *longicornis* strict présentent une même biologie ([4]). Mais les larves du type morphologique *delarouzeei* évoluent, soit suivant le type biologique *delarouzeei*, soit suivant celui *longicornis*.

([1]) S. GLAÇON, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 676.
([2]) S. DELEURANCE (sous presse).
([3]) R. JEANNEL, *Arch. Zool. exp.*, 63, 1924, p. 1-436.
([4]) On mettra à part le cas de *Diaprysius serullazi* P.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés,*
105, boulevard Raspail, Paris, 6e.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Action du stigmastérol, vitamine anti-raideur, sur la réserve alcaline plasmatique du Lapin.* Note de M. **Raoul Lecoq**, présentée par M. René Fabre.

Vitamine anti-raideur, le stigmastérol agit en outre comme provitamine D_6, et exerce une action plus nuancée que les calciférols.

Le facteur anti-raideur, mis en évidence par Bahrs, Wultzen et Van Wagtendonk chez le Cobaye, fut ensuite identifié au stigmastérol, indépendamment et simultanément, par Kaiser et Wultzen et par Rozenkrantz, Milhora, Farber et Milman. Le stigmastérol est un phytostérol, susceptible après déshydrogénation de fournir par irradiation ultraviolette la vitamine D_6 antirachitique. Les effets de l'avitaminose due à l'absence de stigmastérol : chute de la phosphatase alcaline, augmentation du phosphore inorganique et du calcium sanguin, se trouvent très curieusement à l'opposé de ceux du rachitisme expérimental, qui est attribué à une carence en vitamine D.

Ayant précédemment étudié les effets du rachitisme sur ces divers facteurs sanguins et leur correction par le calciférol, facteur acidosique (1), il nous a paru intéressant de rechercher quelle pouvait être l'action du stigmastérol sur l'équilibre acido-basique et spécialement sur la réserve alcaline sanguine.

Suivant notre technique habituelle, nous avons utilisé des lapins adultes, de 2 kg environ, en vue de leur injecter par la veine marginale de l'oreille une dispersion aqueuse de stigmastérol. Ce stigmastérol nous est apparu un peu plus toxique que le calciférol, car nous avons obtenu, avec des injections de 10 mg, 3 morts sur 4, et avec des injections de 6 mg, 1 mort sur 4. Des doses de 5 mg se montrèrent parfaitement supportées.

Ce fut cette dernière dose qui fut injectée à nos lapins, des ponctions intracardiaques étant pratiquées avant l'injection, puis 6 à 8 h et 24 h après. La réserve alcaline était alors déterminée selon la technique de Van Slyke, sur le plasma du sang recueilli sous huile de vaseline et additionné d'oxalate de potassium. Le volume d'anhydre carbonique dégagé est exprimé en millilitres pour 100, après correction de température et de pression.

Les résultats obtenus sur six lapins, ainsi que leur moyenne, sont réunis dans le tableau ci-après :

Effet de l'injection de 5 mg *de stigmastérol, par voie intraveineuse, sur la réserve alcaline plasmatique du Lapin.*

Lapins n°	Réserve alcaline avant injection.	6-8 h après.	24 h après.
1	29,0	32,8	46,2
2	33,8	36,6	36,6
3	36,6	44,3	32,8
4	26,2	27,8	40,4
5	25,2	40,4	27,1
6	36,6	38,5	44,3
Moyenne	31,2	36,7	37,9

Comme on peut s'en rendre compte, on assiste sous l'effet du stigmastérol à une augmentation progressive et durable de la réserve alcaline plasmatique. Nous avions obtenu déjà des résultats comparables avec le cholestérol, mais inverses avec l'ergocalciférol ([2]). L'œstradiol (dihydrofolliculine) et la prégnénolone (progestoïde qui présente avec le stigmastérol de grandes analogies de formule) exercent une même action sur la réserve alcaline ([3]).

Cette augmentation de la réserve alcaline, due au stigmastérol, est dans le sens d'une alcalose, et s'oppose à la diminution de la réserve alcaline et aux effets acidosiques des vitamines D et plus particulièrement de l'ergocalciférol. On conçoit donc que ces deux corps qui ont une action sanguine inverse puissent corriger des manifestations carentielles également inverses.

Les troubles sanguins et tissulaires de la carence en stigmastérol se rapprochent par plus d'un point de l'hypervitaminose D. On pourrait craindre qu'en les corrigeant, le stigmastérol tende à provoquer une carence en vitamines D réactionnelle; mais la possibilité qu'a ce corps de devenir également source de vitamine D_6 écarte ce danger.

Conclusions. — Le stigmastérol introduit par voie intraveineuse en dispersion aqueuse, entraîne chez le Lapin une augmentation nette et durable de la réserve alcaline. Cette augmentation, de type alcalosique, s'oppose à la diminution qu'entraîne l'injection de vitamines D, spécialement l'ergocalciférol.

Dans ces conditions, on comprend que les carences que ces vitamines neutralisent présentent des manifestations elles-mêmes opposées, la carence de stigmastérol offrant de nombreuses analogies avec les manifestations d'hypervitaminose D.

Vitamine anti-raideur, le stigmastérol agit en outre comme provitamine D_6, ce qui lui confère une action plus nuancée que celle des calciférols, dont les accidents hypervitaminiques sont bien connus.

([1]) *C. R. XXIe Congrès de Médecine française de Liège*, 1931, p. 201; *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 421.

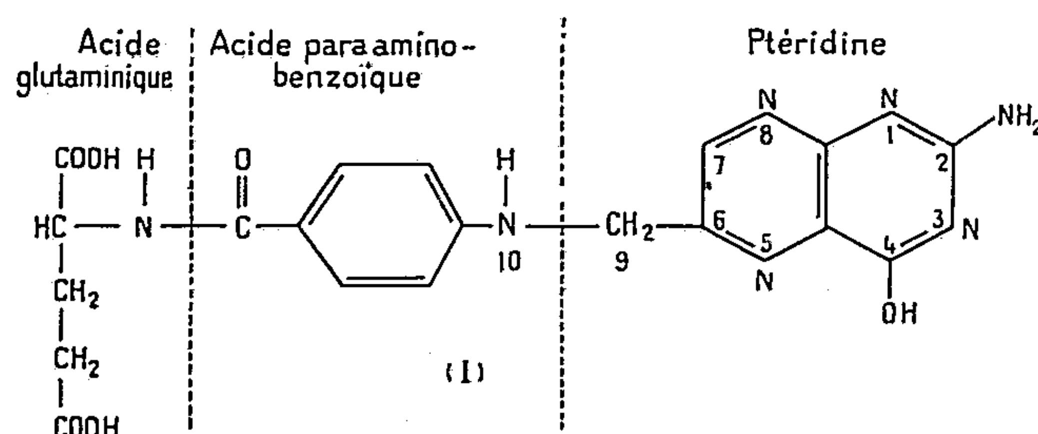
([2]) *Thérapie*, 5, 1950, p. 307.

([3]) *Thérapie*, 8, 1953, p. 942.

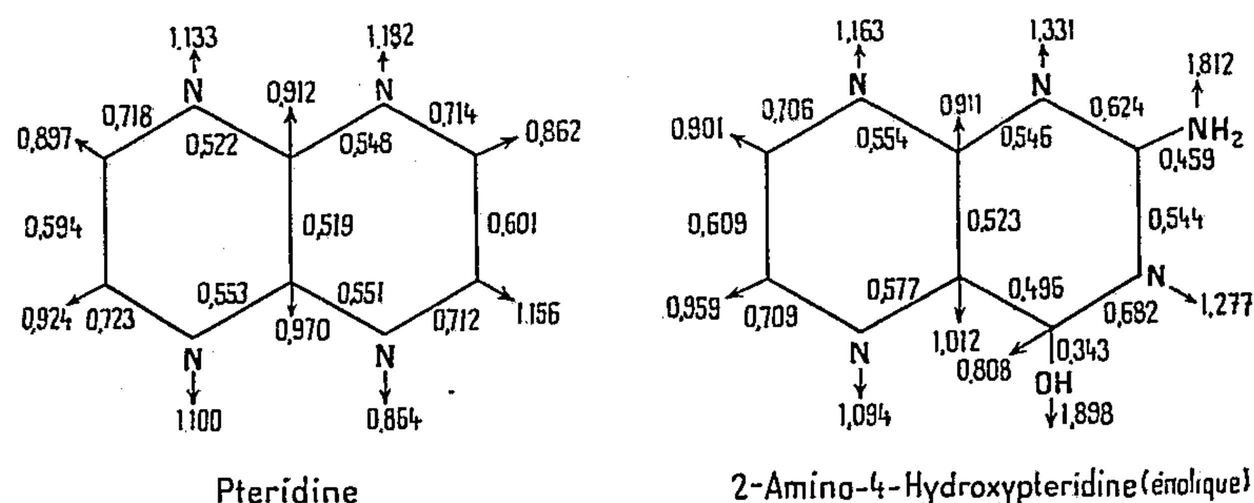
(*Centre hospitalier de Saint-Germain-en-Laye, Service du Laboratoire.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE THÉORIQUE. — *Structure électronique des éléments intervenant dans l'étude de l'activité antitumorale des antimétabolites de l'acide folique* (1). Note (*) de M. **Bernard Pullman**, présentée par M. Louis de Broglie.

La structure assez complexe de l'acide folique (I) rend relativement difficile son étude directe par les méthodes quantiques usuelles. Toutefois, comme cette structure peut de toute évidence être décomposée en éléments simples, indiqués sur I, entre lesquels les interactions électroniques ne peuvent être que très réduites, il paraît tout à fait naturel d'évaluer séparément la structure de ces éléments isolés et de considérer l'acide folique comme consistant, en première approximation, en leur simple juxtaposition.

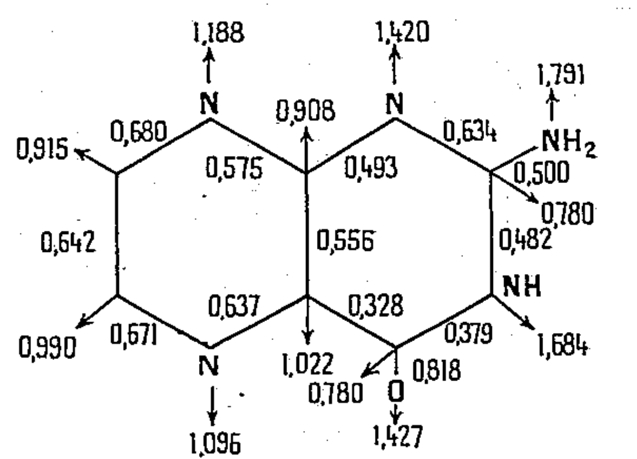


Au point de vue de la chimiothérapie anticancéreuse, les antimétabolites actifs essentiels sont obtenus (2) par une modification de la structure du noyau ptérique, par exemple par le remplacement de la fonction

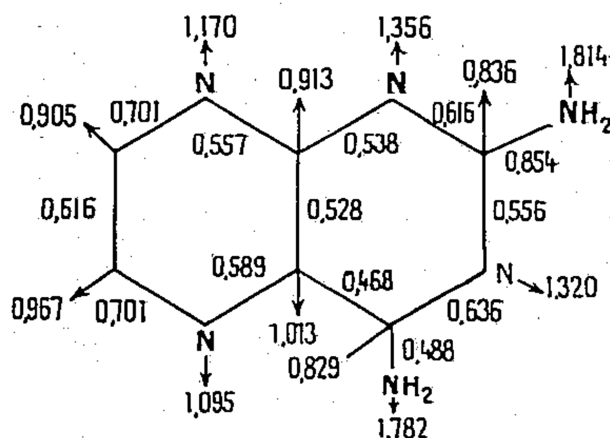


hydroxyle en 4 par une fonction amine (Aminoptérine) et aussi par une substitution méthylique effectuée sur C_9 ou N_{10}, conjointement (ex. Améthoptérine) ou non avec le remplacement précédent. Par ailleurs, tout un groupe des 2.4-diaminoptéridines, substituées en 6 et 7, constitue également des antagonistes de l'acide folique pour différentes bactéries (2), (3).

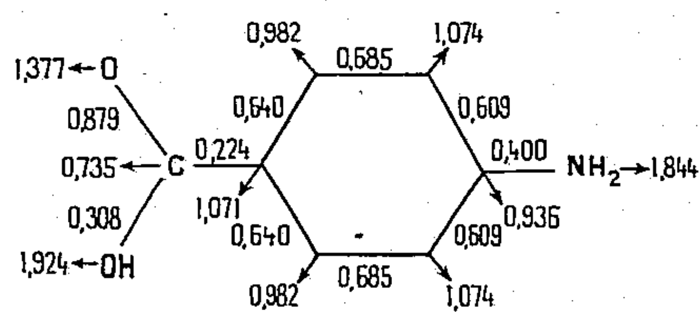
Nos calculs (méthode des orbitales moléculaires) qui ont pour but, comme dans les séries primitivement étudiées des purines ([4]) et des pyrimidines ([5]), la recherche des corrélations entre la structure électronique



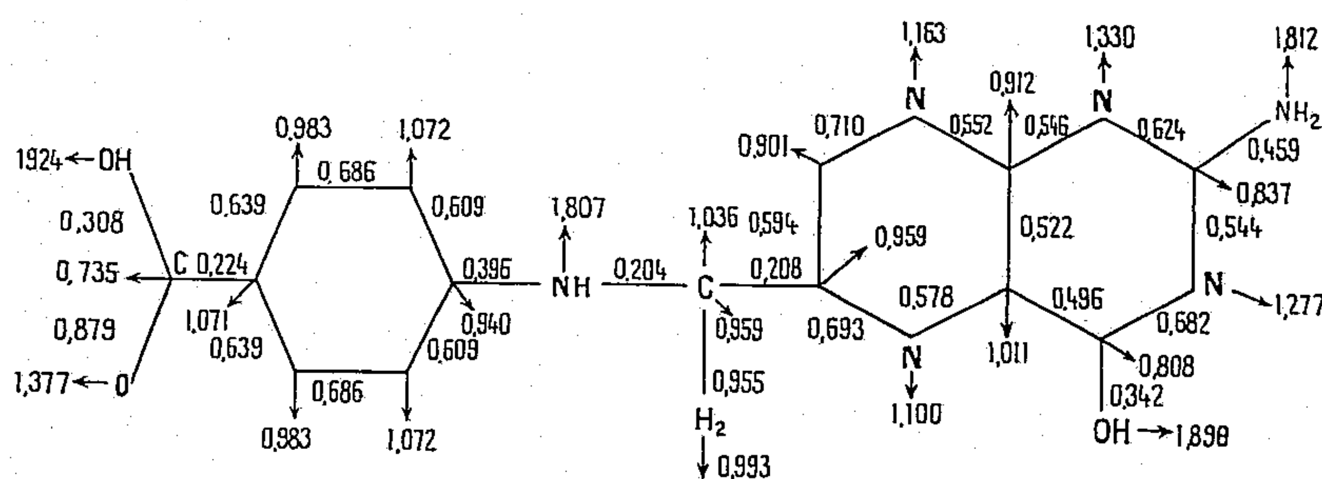
2-Amino-4-Hydroxyptéridine (cétonique)



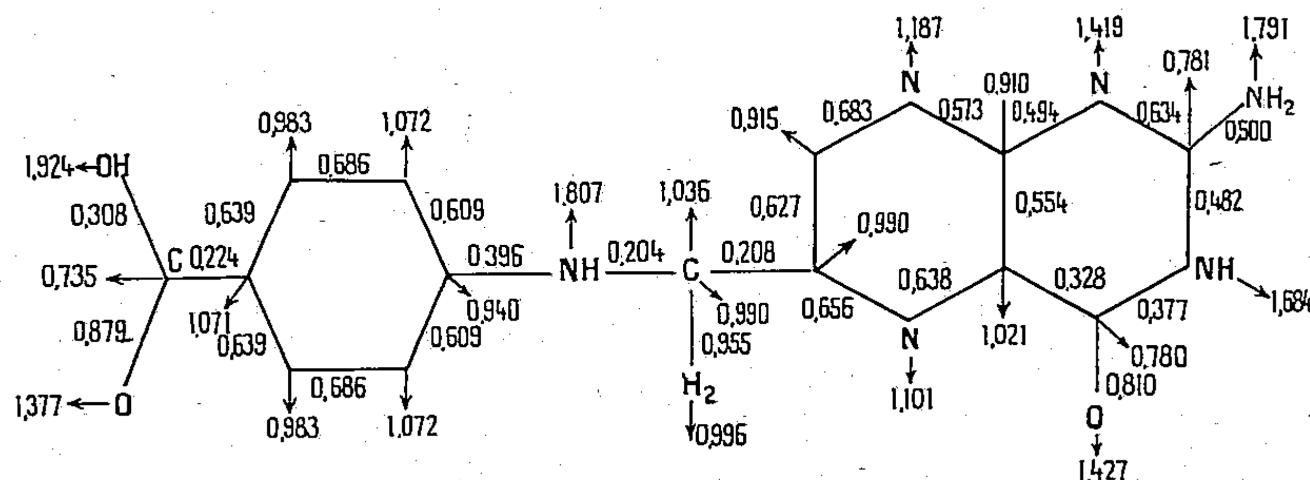
2-4-Diaminoptéridine



Acide paraminobenzoïque



Acide ptéroïque (énolique)



Acide ptéroïque (cétonique)

et l'activité en chimiothérapie anticancéreuse ont porté sur : le squelette fondamental de la ptéridine [déjà étudiée d'ailleurs précédemment par plusieurs auteurs, dont nous-mêmes par la méthode de la mésomérie ([6])], une série de dérivés monohydroxylés et monoaminés de la ptéridine, la 2-amino-4-hydroxyptéridine (configuration fondamentale dans toutes les ptéridines naturelles), la 2.4-diaminoptéridine (structure fondamentale pour les composés doués d'activité antitumorale), l'acide para-aminobenzoïque et l'acide ptéroïque. Les résultats obtenus pour cette dernière molécule permettent de préciser les limites de l'approximation qui décompose l'acide folique en éléments indiqués sur I.

Les figures résument la répartition des charges électriques (au bout des flèches) et des indices de liaison mobile dans les principaux composés que nous avons calculés. Le tableau contient quelques grandeurs énergétiques importantes dans ces mêmes composés. Comme toujours, nous avons tenu compte de la tautomérie céto-énolique ([7]).

Les détails de calculs et la discussion des résultats seront donnés au *Bulletin de la Société chimique de France.*

Composé.	Énergie de résonance (en β).	Énergie de la plus haute orbitale occupée.	Énergie de la plus basse orbitale libre.
Ptéridine	3,640	0,864	—0,386
2-amino-4-hydroxyptéridine énolique	4,379	0,601	—0,474
2-amino-4-hydroxyptéridine cétonique	4,121	0,489	—0,650
2.4-diaminoptéridine	4,529	0,544	—0,508
Acide para-aminobenzoïque	2,807	0,556	—0,989
Acide ptéroïque énolique	7,480	0,510	—0,472
Acide ptéroïque cétonique	7,222	0,469	—0,648

(*) Séance du 28 mai 1958.

(1) Ce travail a bénéficié d'une subvention du Public Health Service des États-Unis.

(2) *Voir* par exemple J. H. BURCHENAL, *Current Research in Cancer Chemotherapy*, Rep. n° 4, 1956, p. 3.

(3) H. O. J. COLLIER dans *The Chemistry and Biology of Pteridines*, Ciba Foundation Symp. London, 1954, p. 272.

(4) A. PULLMAN, B. PULLMAN et G. BERTHIER, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 380 et *Bull. Soc. Chim.* (sous presse).

(5) A. PULLMAN et B. PULLMAN, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 611 et *Bull. Soc. Chim.* (sous presse).

(6) *Voir* A. ALBERT, *Quater. Rev.*, 6, 1952, p. 197; T. H. GOODWIN et A. L. PORTE, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 3595.

(7) S. F. MASON dans *The Chemistry and Biology of Pteridines* (*loc. cit.*), p. 74.

PHARMACOLOGIE. — *Relations entre la constitution chimique et l'activité centrale de quelques aminoéthers de phénol et d'alcool.* Note (*) de Mmes **Laïa Buchel** et **Jeanne Lévy** [1], présentée par M. Léon Binet.

Treize aminoéthers phénoliques et alcooliques, de formule générale



$$X—O—(CH_2)^nN(R)(R')$$

ont été examinés au point de vue des phénomènes de synergie qu'ils peuvent provoquer sur le sommeil expérimental de la Souris. La structure de la molécule et notamment celle du radical X conditionne la présence et le degré de synergie.

Les amines à fonction éther oxyde phénolique sont douées d'action centrale. Tandis que le β-(N-diéthylamino)-1-éthoxy-1 benzène (F 928° ou J. L. 413) est, d'après Sivadjian [2], doué d'action analeptique et se montre antagoniste des barbituriques, d'autres, notamment le β-(N-amino) bi (-1-éthoxy-1 benzène) (J. L. 408) prolonge la durée du sommeil provoqué par l'hexobarbital chez la Souris [3]. Les substitutions sur le phényle n'empêchent pas le phénomène de synergie de l'action hypnotique aussi bien pour les dérivés amines primaires [4], β-(N-amino)-1-éthyoxy-1 (*p*-méthoxybenzène) (J. L. 476), que pour les dérivés amines secondaires (homologues du J. L. 408, J. L. 475, 466, 489, 495, 477 *bis*, 765 et dérivés aminoalcools, J. L. 504, 725, 759) [3], [4] et les dérivés amines tertiaires [5].

Dans le présent travail, nous avons expérimenté treize aminoéthers de formule générale $X—O—(CH_2)_nN(R)(R')$ [6] et [7]. Nous avons déterminé s'ils sont susceptibles, par action centrale, de renforcer ou de diminuer la narcose, étant eux-mêmes dépourvus d'action hypnotique.

1° Pour vérifier la présence de phénomènes de synergie ou d'antagonisme vis-à-vis des hypnotiques, les aminoéthers ont été administrés, par la voie intrapéritonéale (10 à 50 μg/g), 20 à 30 mn avant l'hexobarbital, lui-même administré par la voie intrapéritonéale (75 μg/g), à des groupes de 10 souris. Les moyennes figurent dans le tableau ci-après.

2° De nombreux auteurs [8] font jouer en faveur de l'action centrale d'une substance le phénomène de réendormissement, qui se produit lorsque l'animal, soumis préalablement à l'action d'un hypnotique, reçoit au réveil une substance non hypnotique capable de le réendormir. Nous avons endormi des groupes de 4 ou 8 rats par l'hexobarbital (60 à 70 μg/g) administré par la voie intraveineuse. Au réveil, les animaux reçoivent par la voie intrapéritonéale l'aminoéther (35 à 50 μg/g). Les temps d'endormissement pour le deuxième sommeil varient de 2 à 8 mn.

Quelques conclusions résultent de ces expériences :

1° Les aminoéthers phénoliques peuvent, suivant la structure du radical X, provoquer : *a.* de nets phénomènes de synergie chez la Souris (916),

ou ne pas en provoquer (1294), sans être antagoniste des hypnotiques; *b*. le réendormissement du Rat après sommeil expérimental (916).

2° Tous les aminoéthers alcooliques examinés ont donné lieu (à l'exception du 1030, porteur d'un radical cyclohexyle) d'une part, à des phénomènes de synergie plus ou moins accentués — que le carbone lié à l'oxygène soit mono-, di- ou trisubstitué — et, d'autre part, à un réendormissement du Rat après sommeil expérimental.

La substitution d'un phényle sur le carbone di- ou trisubstitué apparaît, chez la Souris, plus favorable à la synergie que la substitution d'un cyclohexyle (1281, 1289, 1288 et 1287 sont respectivement plus actifs que leurs homologues 1276, 1279, 1286, 1285).

3° L'allongement de la chaîne, qui lie l'oxygène à l'azote, ne joue pas de rôle vis-à-vis de la synergie ou un rôle plutôt défavorable, lorsque le nombre des chaînons est égal à 3. Il est nettement défavorable lorsque le nombre des chaînons atteint 4 (1295 très peu actif comparativement à 1288).

4° Les diéthylaminoéthers et les pipéridinoéthers provoquent sensiblement les mêmes actions synergiques des effets hypnotiques.

Renforcement de l'action hypnotique de l'hexobarbital.
Synergie chez la Souris. Réendormissement chez le Rat.

					Durée du sommeil (mn).			
					Souris ♀. — Hexobarbital : voie intra-péritonéale (75 µg/g).	Rats ♀. — Hexobarbital voie intraveineuse (60 ou 70 µg/g).		
	n.	X.	N° d'ordre.	Doses (µg/g).		1er sommeil.	2e sommeil.	Animaux réendormis (%).
—	—	—	—	—	20	—	—	—
Premier groupe : $X—O—(CH_2)_2N(C_2H_5)_2$, HCl.								
Éther phénolique	–	$CH_3—C_6H_3(—CH(CH_3)_2)$, C—	916	10	31	–	–	–
				35	149	30	19	100
				50	–	32	34	100
Éthers alcooliques	–	C_6H_{10}>C—, C_6H_{11}	1 276	10	55	–	–	–
				50	165	26	0	0
				100	–	47	21	50
	–	C_6H_{10}>C—, C_6H_5	1 281	10	51	–	–	–
				35	–	18	14	50
				50	330	–	–	–
	–	C_6H_{10}>CH—	1 030	35	16	–	–	–
				50	22	32	0	0
	–	C_6H_{10}>C—CH_2—, C_6H_{11}	1 156	35	41	–	–	–
				50	43	–	–	–
				100	–	33	17	70

Deuxième groupe : X—O—$(CH_2)_n$—N⟨ ⟩, HCl.

Éther phénolique	2	N, —O—	1 294	35	21	–	–	–
				50	–	34	0	0
Éthers alcooliques	2	C— (I) C_6H_{11}	1 279	25	32	–	–	–
				50	60	22	22	100
	2	C— (I) C_6H_5	1 289	10	40	–	–	–
				35	140	22	13	100
				50	309	26	20	100
	2	$(C_6H_{11})_2$—CH—	1 286	35	66	28	18	70
				50	234	22	27	100
	2	C_6H_{11}, C_6H_5 >CH—	1 288	10	40	–	–	–
				35	92	45	33	100
				50	290	–	–	–
	3	C— (I) C_6H_{11}	1 285	35	42	40	25	25
				50	56	36	36	75
	3	C— (I) C_6H_5	1 287	10	42	–	–	–
				35	84	22	18	100
	4	C_6H_{11}, C_6H_5 >CH—	1 295	20	30	–	–	–
				35 (*)	–	36	20	40

(*) Dose provoquant 40 % de mortalité.

(*) Séance du 2 juin 1958.

(1) Ce travail a été effectué avec l'aide de Pierre Angibeaud et Odette Tanguy.

(2) J. Sivadjian, *C. R. Soc. Biol.*, 124, 1937, p. 1066-1068 et *Anesthésie et Analgésie*, 3, p. 315-329.

(3) E. Kahane et J. Lévy, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 27, 1945, p. 562-570.

(4) L. Buchel et J. Lévy, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 29, 1947, p. 1068-1074.

(5) D. Bovet, *Anesthésie et Analgésie*, 1, 1935, p. 21-87.

(6) Ces substances ont été préparées sous la direction de Bianca Tchoubar, par Michèle Verrier.

(7) Un grand nombre d'aminoéthers dérivés du benzhydrol, $(C_6H_5)_2CHOH$, ont été étudiés par Holten et Larsen, (*Acta Pharm. Toxicol.*, 12, 1956, p. 347-363) au point de vue de leur action synergique vis-à-vis de l'hexobarbital. Parmi les plus actifs se rangent la diphénydramine et son dérivé monochloré sur un des noyaux; cependant, leur activité est inférieure à celle de la bénactyzine.

(8) P. Lamson, M. E. Greig et L. Williams, *J. Pharmacol.*, 106, 1952, p. 219-225; L. Buchel et J. Lévy, *J. Physiol.*, Paris, 48, 1956, p. 415-418; L. Buchel et J. Sturtz-Moury, *Anesthésie et Analgésie*, 14, 1957, p. 921-941.

(*Faculté de Médecine, Paris.*)

BACTÉRIOLOGIE. — *Filtration et ultrafiltration d'une souche de forme* L *fixées.* Note (*) de MM. **Robert Tulasne** et **Jean Lavillaureix**, présentée par M. Robert Courrier.

Des expériences de filtration et d'ultrafiltration montrent que les formes granulaires des formes L sont viables, qu'elles peuvent se reproduire et engendrer tous les éléments constitutifs des colonies L.

Dans des publications antérieures ([1]), nous avons relaté la possibilité de filtrer et d'ultrafiltrer les formes L des bactéries, mais sans donner de détails sur les techniques qui nous avaient permis d'obtenir l'isolement des corpuscules élémentaires (formes naines) des bactéries. Ce problème présente une grosse importance, car l'existence de formes bactériennes naines vivantes et la possibilité qu'elles ont de reproduire tous les éléments constitutifs rencontrés dans les colonies L est quelquefois mise en doute. Nous avons pensé qu'il pourrait être utile de reprendre nos expériences et d'en donner les résultats, en insistant sur le détail des techniques spéciales que nous avons utilisées.

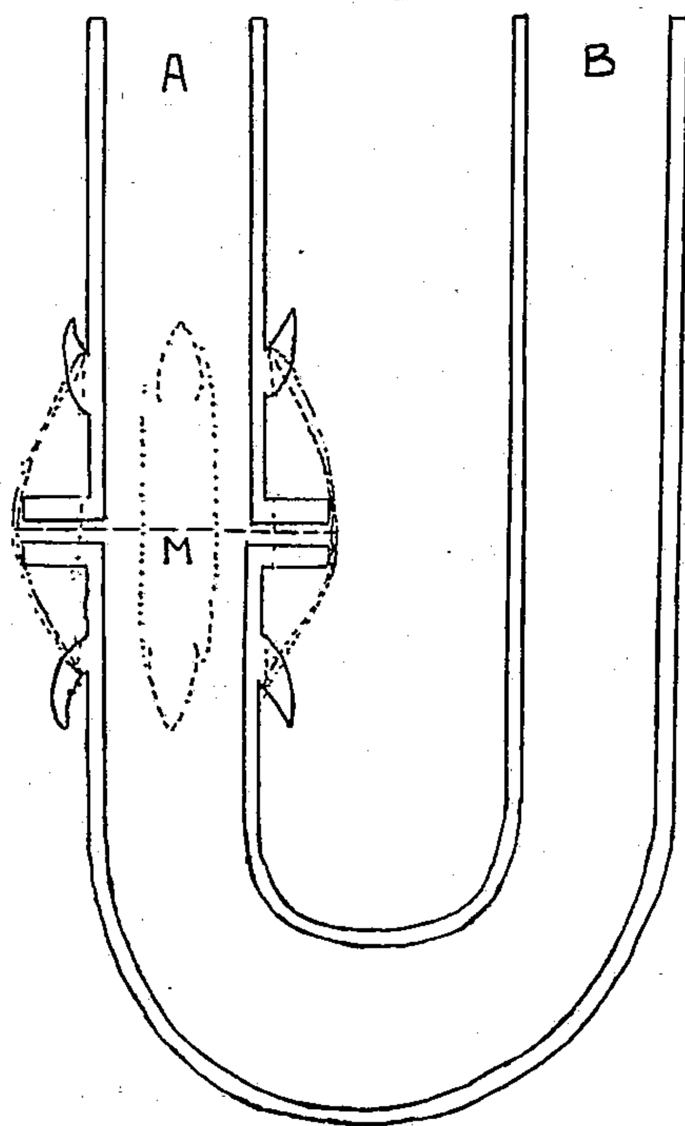
Les expériences que nous relatons ici portent sur la filtration et l'ultrafiltration d'une souche de *Proteus* de notre collection (*Proteus* P 18). Cette souche, qui pousse aussi bien en milieu liquide qu'en milieu solide (bouillon-sérum ou gélose-sérum), est fixée sous sa forme L depuis de nombreuses années.

1. *Filtration.* — Une culture en milieu liquide de formes L de *Proteus*, qui poussent sous forme de voile, est agitée pendant une dizaine de minutes. Après dégrossissage sur gaze, elle est filtrée sous 20 cm de dépression dans des bougies Chamberland L1, L2 et L3. A titre de témoin, la souche de *Proteus* normale est filtrée dans les mêmes conditions.

Dans tous les cas, le filtrat de *Proteus* normal est resté stérile. En ce qui concerne les formes L, nous avons obtenu, dans tous les cas, des formes L avec les bougies L1, dans la plupart des cas avec les bougies L2 et jamais avec les bougies L3. La filtration est optimale pour des cultures de 48 à 72 h. Lorsque la filtration est positive, on remarque, après deux à trois jours, l'apparition d'un léger flou dans le milieu. A l'examen microscopique au contraste de phase, on observe de très fines granulations, le plus souvent reliées entre elles par un fin filament. Dans les quelques jours qui suivent, apparaissent des chapelets de formes intermédiaires, puis des formes géantes et bientôt la forme L est reconstituée, comme le montre l'ensemencement sur milieu solide qui produit des colonies L tout à fait classiques.

2. *Ultrafiltration.* — Étant donné les difficultés qu'on éprouve à ultrafiltrer par les méthodes classiques, les formes L, à cause du colmatage

presque immédiat des membranes, nous avons imaginé deux ordres de méthodes qui nous ont donné satisfaction. La première consiste à déposer, sur une couche de gélose-sérum vierge, une membrane de porosité connue sur laquelle on pose un carré de gélose porteur de colonies L, ces colonies étant en contact avec la membrane. Les membranes utilisées ont respectivement 300 à 600 mμ, 200 à 300 mμ et 100 à 200 mμ. Dix jours environ après l'ensemencement, les membranes sont retirées. Lorsque la filtration donne un résultat positif, bien que le milieu paraisse vierge aussitôt après l'ablation de la membrane, on voit apparaître en deux à trois jours, des colonies



qui semblent être formées uniquement de granulations; 24 à 48 h après, les formes géantes font leur apparition et les colonies deviennent tout à fait classiques. Le passage des formes naines est à peu près constant avec les membranes de 300 à 600, assez rare avec les membranes de 200 à 300, nul avec les membranes de 100 à 200 mμ.

Pour effectuer les filtrations à partir de cultures en milieu liquide, nous avons imaginé un dispositif qui est le suivant. Une des branches d'un tube en U (A) est coupée transversalement. A chacune des extrémités coupées, on soude une couronne de verre rodée. Les deux couronnes, maintenues accolées par la pression de quatre caoutchoucs tenus par des ergots, servent de soutien à la membrane filtrante (M) (*voir* schéma). Dans une des branches du tube (A), on introduit la culture liquide à filtrer,

dans l'autre du bouillon sérum. Les membranes utilisées sont les mêmes que dans l'expérience précédente. Lorsque la filtration est positive, on observe les mêmes phénomènes que nous avons précédemment décrits pour la filtration sur bougies. Là encore, ce sont les cultures de 48 à 72 h qui donnent les meilleurs résultats. Au bout de sept jours de culture, la plupart du temps, la filtration ne se fait plus. Dans les conditions optima, le passage des formes naines est constant avec les membranes de 300 à 600 mμ, assez inconstant avec les membranes de 200 à 300 mμ et nul, pour les membranes de 100 à 200 mμ.

Il est bien entendu que, au cours de ces expériences d'ultrafiltration, nous nous sommes assurés que les *Proteus* normaux ne passaient à travers aucune des membranes précédemment utilisées.

Les conclusions qu'on peut tirer de ces expériences sont les suivantes, en ce qui concerne les formes L fixées du *Proteus* P 18.

Les formes naines passent à travers les bougies L 1 et L 2. Elles passent à travers les ultrafiltres, constamment, lorsque la porosité moyenne est de 300 à 600 mμ et inconstamment lorsque cette porosité est de 200 à 300 mμ.

Ainsi isolées, les formes naines sont capables de reproduire tous les éléments des formes L.

Le nombre des formes naines est très faible par rapport à celui des granulations inertes provenant de la lyse des constituants des formes L.

On peut attribuer, après les corrections en usage dans les filtrations, un diamètre de 250 à 300 mμ aux formes naines de la souche éprouvée.

Ces résultats sont en accord avec ceux de Klieneberger-Nobel pour les formes L de *Streptobacillus Moniliformis, Fusiformis Necrophorus* et *Proteus* L 9 (2) et ceux de Kellenberger et coll. (3) pour la souche de *Proteus* LK52 de Dienes.

(*) Séance du 2 juin 1958.

(1) R. Tulasne, *Biologie Médicale*, 44, 1955, p. 1.

(2) E. Klieneberger-Nobel, *Zent. Bakt. Parasit. Infekt. v. Hyg. Orig.*, 165, 1956, p. 329.

(3) E. Kellenberger, K. Lichermeister et V. Bonifas, *Z. Naturforschung*, 11, 1956, p. 206.

(*Institut de Biologie bactérienne et Institut d'Hygiène, Faculté de Médecine, Strasbourg.*)

MICROBIOLOGIE. — *L'activation par la chaleur de la germination des spores de* Bacillus subtilis. Note (*) de M. **Jean Hermier**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Le pourcentage maximum de germination des spores préalablement chauffées d'une souche de *Bacillus subtilis* est fonction du milieu de germination et de la température de préchauffage.

Depuis la mise en évidence par Curran et Evans [1] d'une activation par la chaleur de la germination des spores bactériennes, Desrosier et Heiligmann [2], Powell et Hunter [3], Plommet [4] ont abordé l'influence de la durée et de la température du chauffage sur cette activation mais dans des intervalles de temps et de température restreints. Nous avons entrepris l'étude systématique de l'activation par la chaleur d'une souche de *Bacillus subtilis* (souche SJ 2) [4] dont les spores sont à la fois sensibles au phénomène d'activation et thermorésistantes.

Pour les températures supérieures à 105° C et les durées de chauffage comprises entre 5 s et 2 mn, on a utilisé un appareil à chauffage direct : le liquide contenant les spores est injecté dans un caisson rempli de vapeur saturante sous pression, puis refroidi dans un second caisson maintenu sous vide. Le pourcentage de germination est le rapport

$$\frac{\text{nombre de colonies en milieu gélosé}}{\text{nombre de spores à l'examen microscopique } (^5)}.$$

La suspension de spores soumise au chauffage contient 750 000 spores/m et le milieu de chauffage est un tampon phosphate 0,066 M, pH 7,0. Les milieux de germination ont été choisis aussi différents que possible : un milieu complexe P (extrait de viande 10 g, peptone 10 g, chlorure de sodium 5 g, gélose 15 g, eau 1000 ml, pH 7,0) et un milieu synthétique S analogue à celui de Knight et Proom [6] (PO_4KH_2 1,5 g $HPO_4(NH_4)_2$ 7,0 g, SO_4Mg, 7 H_2O 0,5 g, Cl_2Ca, 2H_2O 0,3 g, SO_4Mn, 4 H_2O 4 mg, $FeSO_4$, 7 H_2O 2,5 mg, gélose 15 g, eau 1000 ml, pH 7,0); au moment de l'emploi on ajoute à 10 ml de milieu 0,5 ml d'une solution de glucose à 40 % stérilisée par filtration.

Le pourcentage de germination sans chauffage ou après un chauffage à 60°C pendant 4 h est de 0,15 % en P et 0,80 % en S. Dans la zone de températures comprises entre 80 et 112,5°C le pourcentage de germination maximum reste le même, quelle que soit la température : 5 % en P et 17 % en S. Mais le temps de chauffage nécessaire pour atteindre ce maximum diminue quand la température augmente (exemple : milieu P : 280 mn à 80°C, 30 mn à 100°C, 2 mn à 112,5°C. La forme générale des courbes donnant le pourcentage de germination pour le milieu P et pour le milieu S en fonction du temps de chauffage à une température donnée, est sensiblement la même; les deux milieux ne diffèrent que par un pourcentage de germination plus élevé en S qu'en P.

Quand la température de chauffage passe de 115 à 122,5° C, le pourcentage maximum de germination, qui est alors le même pour les deux milieux P et S, devient de plus en plus élevé : il est de 20 % à 115°C et atteint 75 % à 122,5° C pendant 5 s.

On peut supposer que la limitation du pourcentage maximum de germi-

nation à 5 % en P et 17 % en S résulte de la présence dans les spores d'un inhibiteur qui est détruit par des chauffages à une température supérieure à 112,5° C.

(*) Séance du 2 juin 1958.

(1) H. R. CURRAN et F. R. EVANS, *J. Bact.*, 49, 1945, p. 335.

(2) N. W. DESROSIER et F. HELLIGMANN, *Food Res.*, 21, 1956, p. 54.

(3) J. F. POWELL et J. R. HUNTER, *J. Gen. Microbiol.*, 13, 1955, p. 59.

(4) M. PLOMMET, *Ann. Technol.*, 5, 1956, p. 493.

(5) Le dénombrement sous le microscope est effectué à l'aide d'une cellule Petroff-Hauser.

(6) B. C. J. G. KNIGHT et H. PROOM, *J. Gen. Microbiol.*, 4, 1950, p. 508.

(*Station centrale de Microbiologie et Recherches laitières, Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.*)

La séance est levée à 15 h 50 m.

L. B.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 16 JUIN 1958.

PRÉSIDENCE DE M. PAUL MONTEL.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** annonce à l'Académie le décès, survenu à Essen, le 10 juin, de M. **Édouard Houdremont**, Correspondant pour les Divisions des Académiciens libres et des Applications de la science à l'industrie. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants en signe de deuil.

La notice nécrologique d'usage sera déposée en l'une des prochaines séances par M. **Albert Portevin**.

PROPRIÉTÉS DES GAZ. — *Théorie des gaz. Rectification des coefficients de condensation.* Note (*) de M. **Jacques Duclaux**.

D'après l'hypothèse de la condensation progressive sous l'influence de la pression, l'état d'un gaz est déterminé par les valeurs des coefficients K_n de la loi d'action de masses, les concentrations C_n des agrégats de n molécules simples étant données par la relation générale

$$C_1 C_n = K_n C_{n+1}.$$

Dans un Mémoire précédent [1] j'ai donné le mode de calcul des coefficients K, déduits de l'expérience sans le secours d'aucune théorie. J'appellerai la série des nombres ainsi obtenus les coefficients empiriques. Ils déterminent la compressibilité des gaz, dans les limites les plus étendues, sans introduire d'erreur supérieure aux incertitudes expérimentales.

Ces coefficients empiriques sont fonction de la température et de la valeur de n. Ils sont nécessairement nombreux. Pour représenter, par exemple, la compressibilité de l'azote entre 400° et le point critique, il en faut 152. Cette solution ne peut être que provisoire et doit être remplacée par une solution définitive dans laquelle les coefficients se déduiront les uns des autres par des relations comprenant le moins possible de cons-

tantes. Ou, en d'autres termes, il faut découvrir suivant quelles lois les coefficients varient avec la température et le degré n de condensation. Ceci conduit à retoucher les valeurs pour en faire une série raisonnée.

Ce travail doit être fait pour chaque gaz; j'ai commencé par l'azote. Après de nombreux essais j'ai reconnu qu'on pouvait relier entre eux les coefficients K par une formule simple

$$\log K_n = A + \frac{B}{n} + \frac{C}{\sqrt{n}},$$

dans laquelle A, B, C sont fonction de la température seule. Par exemple, pour la température de — 131°,27 nous avons

$$A = 4,76160, \qquad B = 0,46238, \qquad C = 0,05272.$$

Ces valeurs ne sont pas les meilleures possibles. La méthode suivie est celle des approximations successives et je me suis arrêté au moment où les résultats étaient satisfaisants, une amélioration de 1 ou 2 dix-millièmes ne justifiant pas de longs calculs.

Tels qu'ils sont, ces trois nombres joints au covolume qui a été pris égal à 0,0020, reproduisent exactement l'expérience comme le montre le tableau I.

Tableau I.

Compressibilité de l'azote à — 131°,27.

Pression (atm).	PV obs.	PV calc.	PV diff.	Pression (atm).	PV obs.	PV calc.	PV diff.
25,29.....	0,4168	0,4170	—0,0002	36,52.....	0,3607	0,3603	+0,0004
27,55.....	0,4067	0,4063	+0,0004	37,96.....	0,3529	0,3526	+0,0003
28,92.....	0,3992	0,3993	—0,0001	44,98.....	0,3119	0,3125	—0,0006
31,73.....	0,3858	0,3854	+0,0004	49,14.....	0,2868	0,2880	—0,0012
33,65.....	0,3760	0,3756	+0,0004	51,73.....	0,2731	0,2739	—0,0008
35,72.....	0,3652	0,3647	+0,0005	58,31.....	0,2422	0,2417	+0,0005

Jusqu'à la pression la plus élevée (le volume est alors égal au volume critique) le calcul n'introduit aucune erreur supérieure aux incertitudes expérimentales, soit quelques dix-millièmes. Deux écarts seulement sont plus grands, mais ils se rapportent à une région proche du point critique dans laquelle, la compressibilité étant très grande, une erreur sur les pressions a une influence plus grande. L'écart en tous cas ne montre aucune marche systématique.

Ce résultat n'a pu être obtenu jusqu'à présent par aucune théorie ni aucune équation d'état. Celle de Van der Waals donne pour la pression la plus élevée une erreur de 28 % : celle de Beattie et Bridgeman, qui

contient trois constantes, une erreur de 8 %. La formule du viriel exige cinq constantes.

A titre d'exemple je donnerai la composition du gaz quand le rapport P (V — b)/RT est égal à 0,25, c'est-à-dire quand le volume libre du gaz est, par suite de la condensation, 1/4 de ce qu'il serait sans condensation. Parmi les molécules :

12,7 %	sont isolées		
7,5	forment des agrégats de		2
6,0	»	»	3
9,5	»	»	4 et 5
16,6	»	»	6 à 10
19,4	»	»	11 à 20
21,0	»	»	21 à 50
6,3	»	»	51 à 100
1,0	»	»	plus de 100

La conception de la condensation progressive rend donc parfaitement compte des phénomènes. Pour les autres températures et divers autres gaz, l'accord est du même ordre, mais je ne suis pas arrivé à des résultats définitifs. Les chiffres seront donnés plus tard avec la loi qui fait dépendre les coefficients K de la température.

(*) Séance du 9 juin 1958.
(1) *J. Phys. Rad.*, 18, 1957, p. 505.

M. **Gustave Ribaud** fait hommage à l'Académie de son Ouvrage écrit en collaboration avec M. Numa Manson et intitulé : *Applications des constantes et données thermodynamiques des mélanges gazeux aux températures élevées (flammes, moteurs et propulseurs).*

M. **Selman A. Waksman** adresse en hommage à l'Académie son Ouvrage intitulé : *Neomycin, its nature and practical application.*

DÉSIGNATIONS.

M. **Henri Galliard**, Professeur de parasitologie à la Faculté, Membre de l'Académie de Médecine, est désigné pour représenter l'Académie aux **VIèmes Congrès internationaux de Médecine et du Paludisme**, qui auront lieu à Lisbonne, du 5 au 13 septembre 1958.

CORRESPONDANCE.

M. le MINISTRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE, DE LA JEUNESSE ET DES SPORTS invite l'Académie à lui présenter une liste de candidats au poste de Directeur de l'Institut de Physique du Globe, actuellement vacant.

(Renvoi à la Section d'Astronomie.)

Le Recteur et le Sénat de l'Université Jagellonienne de Cracovie ont annoncé la célébration du Jubilé scientifique de M. WACLAW SIERPINSKI, Correspondant pour la Section de Géométrie, qui a eu lieu le 14 juin 1958.

L'Académie est informée de la réunion tenue à Paris au cours de la première quinzaine d'avril 1958, de la COMMISSION DE LA CARTE GÉOLOGIQUE DU MONDE.

M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale plusieurs Ouvrages parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Revue d'Histoire des Sciences et de leurs applications. *Fontenelle* 1657-1757, par M[lles] SUZANNE DELORME et GENEVIÈVE MARTIN et MM. DOUGLAS MC KIE et ARTHUR BIREMBAUT ;

2° *François Quesnay, médecin et physiocrate.* Exposition organisée par les Archives nationales. Introduction de M. LOUIS BAUDIN ;

3° *Estrutura e evolução do Universo,* par FRANCISCO PEREIRA DE BULHÕES CARVALHO ;

4° *Studies of interactions of high energy protons with complex nuclei,* par HELGE TYRÉN ;

5° Eesti NSV Teaduste Akadeemia. *Aianduse arendamise küsimusi Eesti NSV-s (Problème du développement de l'horticulture en Esthonie) ;*

6° Id. *Agrotehnika Küsimusi Eesti NSV-s (Problèmes du développement de la technique agricole en Esthonie) ;*

7° Id. *C. G. Rückeri Liivimaa spetsiaalkaadist* 1839. *Aastal (Sur la carte spéciale de la Livonie de Rücker),* par E. VAREP ;

8° Id. Zoologia ja botaanika Instituut. *Eesti NSV imetajad (Mammifères de l'Esthonie),* par J. AUL, H. LING et K. PAAVER ;

9° *Materialy* 5 *sovechtchania po liouminestsentsii (kristallofosfory) Tartu* 25-30 *iounia* 1956 (*Les actes du V[e] Colloque sur la luminescence à Tartu en* 1956) ;

10° *Chiffres,* Revue de l'Association française de calcul, n° 1 ; Préface de M. ANDRÉ DANJON.

ALGÈBRE. — *Dimension des anneaux de polynomes : La notion de dimension valuative*. Note (*) de M. **Paul Jaffard**, présentée par M. Jean Leray.

Définition et propriétés de la dimension valuative d'un anneau. Caractérisation d'un anneau A de dimension valuative finie par le comportement asymptotique de la dimension de l'anneau de polynomes à n variables sur A.

Cette Note fait suite à une précédente ([1]) qui sera désignée par D. A. P.-I. Nous conserverons ici les mêmes définitions et les mêmes notations. Tous les anneaux considérés seront encore commutatifs et munis d'un élément unité.

Rappelons qu'étant données deux valuations v et w d'un corps K, on dit que la valuation v est *plus fine* que w si l'anneau de la valuation w contient l'anneau de la valuation v. Si la valuation v est strictement plus fine que w, on notera $w < v$.

Étant donné un anneau d'intégrité A et son corps des fractions K, nous dirons qu'une valuation v de K est *compatible avec* A si $v(\mathrm{A}) \geqq 0$, c'est-à-dire si son anneau de valuation contient A ou encore si la spécialisation de K qu'elle définit reste finie sur A.

Ceci posé, on appellera *dimension valuative* de A et l'on désignera par $\dim_v \mathrm{A}$ la longueur maximale des chaînes (sans répétition) de valuation de K compatibles avec A :

$$v_0 < v_1 < \ldots < v_s.$$

C'est encore le rang le plus élevé des valuations de K compatibles avec A.

On remarque que si $\mathfrak{p}$ est un idéal premier d'un anneau A, on a l'inégalité $\dim_v \mathrm{A}/\mathfrak{p} \leqq \dim_v \mathrm{A}$. A partir de là on voit que la définition peut se généraliser de la façon suivante à un anneau A qui n'est pas nécessairement d'intégrité : la dimension valuative de A est la borne supérieure des nombres $\dim_v(\mathrm{A}/\mathfrak{p})$ lorsque $\mathfrak{p}$ parcourt l'ensemble des idéaux premiers de A.

Théorème 1. — *La dimension valuative d'un anneau est toujours supérieure ou égale à sa dimension ordinaire.*

Ce théorème se démontre sans peine dans le cas d'un anneau intègre à partir du théorème sur le prolongement des spécialisations, puis on passe sans difficulté au cas d'un anneau quelconque.

Dans bien des cas on peut majorer la dimension valuative (et par suite la dimension ordinaire) d'un anneau. Les résultats de Krull sur les valuations montrent par exemple que si A est un anneau intègre dont le corps des fractions K a un degré de transcendance d, on a $\dim_v \mathrm{A} \leqq d$, si K est de caractéristique non nulle et $\dim_v \mathrm{A} \leqq d + 1$ si A est de caractéristique nulle. De même, si k est un corps contenu dans A, la dimension valuative de A est inférieure ou égale au degré de transcendance de K sur k.

Cette notion de dimension valuative est très maniable quand on étudie les anneaux de polynomes. En effet :

THÉORÈME 2. — $A^{(n)}$ *étant l'anneau des polynomes à n variables sur l'anneau* A, *on a l'égalité*

$$\dim_v A^{(n)} = n + \dim_v A.$$

On démontre d'abord le théorème 2 dans le cas où $n = 1$ et où A est intègre (démonstration facile basée sur la considération de diverses spécialisations et le lemme 1 de D. A. P.-I.). De là on passe aisément au cas où A n'est plus intègre, puis immédiatement au cas où n est quelconque.

COROLLAIRE Seidenberg ([2]) et ([3]). — *Si* A *est un anneau de Prüfer, on a l'égalité*

$$\dim A^{(n)} = n + \dim A.$$

Un anneau de Prüfer A est tel que l'anneau de fractions $A_{\mathfrak{p}}$ soit de valuation pour tout idéal premier $\mathfrak{p}$ de A (Krull). Dans un tel anneau il y a donc une correspondance biunivoque entre les idéaux premiers de A et les valuations du corps des fractions de A compatibles avec A. A l'idéal $\mathfrak{p}$ correspond la valuation $v_{\mathfrak{p}}$ définie par l'anneau de valuation $A_{\mathfrak{p}}$. On a de plus la relation

$$\mathfrak{q} \subset \mathfrak{p} \Leftrightarrow v_{\mathfrak{q}} \leqq v_{\mathfrak{p}}.$$

On en déduit que si A est de Prüfer, $\dim_v A = \dim A$, d'où

$$\dim A^{(n)} \leqq \dim_v A^{(n)} = n + \dim_v A = n + \dim A$$

et $\dim A^{(n)} = n + \dim A$ en tenant compte de l'inégalité $\dim A^{(n)} \leqq n + \dim A$.

Dans le cas où $\dim_v A < \infty$, la fonction $f(n) = \dim_v A^{(n)} - \dim A^{(n)}$ est positive ou nulle et décroissante. Elle devient donc constante à partir d'un entier N, ce qui montre que pour n assez grand on a une égalité de la forme $\dim A^{(n)} = n + \delta$ où $0 \leqq \delta \leqq \dim_v A$. Un raisonnement basé sur le théorème 1 de D. A. P.-I montre qu'on a en fait $\delta = \dim_v A$. (On considère d'abord le cas où A est intègre, puis le cas où A est quelconque.)

Le théorème 2 de D. A. P.-I affirme que, quel que soit l'anneau A, il existe deux constantes π et δ telles que pour n assez grand on ait l'égalité

$$\dim A^{(n)} = (1 + \pi) n + \delta.$$

On vient de voir que $\dim_v A < \infty$ entraîne $\pi = 0$ et $\delta = \dim_v A$. Réciproquement si $\pi = 0$ on voit facilement à partir de la définition de π donnée dans D. A. P.-I [au moyen du symbole $\varphi_n(A)$] que $\dim_v A < \infty$. (On étudie d'abord le cas où A est intègre, puis le cas général.) On peut donc énoncer le :

THÉORÈME 3. — *Pour que l'anneau* A *ait une dimension valuative finie, il faut et il suffit que pour n assez grand on ait une égalité de la forme*

$$\dim A^{(n)} = n + \delta,$$

δ *étant une constante finie;* δ *est alors égal à* $\dim_v$ A.

COROLLAIRE. — *La dimension valuative d'un anneau nœthérien est égale à sa dimension ordinaire.*

(*) Séance du 2 juin 1958.
(1) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3199.
(2) *Pacific J. Math.*, 3, 1953, p. 505-512.
(3) *Pacific J. Math.*, 4, 1954, p. 603-614.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur certains opérateurs linéaires différentiels.*
Note (*) de M. HENRI MASCART, présentée par M. Paul Montel.

Ces opérateurs sont plus généraux que ceux qui permutent avec la dérivée première. On étudie les conditions de leur application à des classes de fonctions de croissance donnée et l'existence d'opérateurs inverses.

1. Les opérateurs linéaires $L(f)$ étudiés font correspondre une fonction analytique à une fonction analytique et satisfont à l'égalité

$$\{L(f)\}^{(\beta)} = L(f^{(\alpha)}) \qquad (\alpha,\ \beta \text{ entiers positifs}).$$

Ils généralisent la notion d'opérateurs permutables avec la dérivée première. Les fonctions $g_n(z) = L(z^n/n\,!)$ sont des polynomes de la forme

$$g_{k+\alpha q}(z) = \sum_{k'=0}^{\beta-1} \sum_{r=0}^{q} l_{k+\alpha r}^{k'} \frac{z^{k'+\beta(q-r)}}{[k'+\beta(q-r)]\,!} \qquad (0 \leq k < \alpha).$$

L est défini par une matrice infinie : les β premières lignes sont arbitraires; on les déplace de α rangs vers la droite et β rangs vers le bas pour obtenir les β suivantes; et ainsi de suite. Si l'on applique L à la fonction $f(z) = \sum_{n=0}^{\infty} (a_n/n\,!)\, z_n$. on se place exclusivement dans un domaine où $L\left[\sum_{n=0}^{N} (a_n/n\,!)\, z^n\right]$ converge uniformément, quand $N \to \infty$, vers une fonction désignée par $L(f)$ (ce qui justifie la représentation par une matrice). On suppose la convergence absolue des séries doubles; on a donc

$$L(f) = \sum_{k=0}^{\alpha-1} \sum_{k'=0}^{\beta-1} L_{k,k'}(f) \qquad \text{avec} \quad L_{k,k'}(f) = \sum_{r=0}^{\infty} l_{k+\alpha r}^{k'} \left\{ \sum_{q=0}^{\infty} a_{k+\alpha(q+r)} \frac{z^{k'+\beta q}}{(k'+\beta q)\,!} \right\};$$

$$L_{k,k'}(f) = \sum_{r=0}^{\infty} l_{k+\alpha r}^{k'} f_{k,k'}^{(\beta r)}(z), \qquad f_{k,k'}(z) = \sum_{q=0}^{\infty} a_{k+\alpha q} \frac{z^{k'+\beta q}}{(k'+\beta q)\,!} \qquad \text{et} \qquad f_{k,k'}^{(k')}(z) = f_{k,0}(z).$$

$L(f)$ est constitué de la somme des expressions $L_{k,0}(f)$ portant sur les fonctions $f_{k,k'}(z)$ et soit de $\beta - 1$ sommes de même nature portant sur les primitives

successives $f_{k,k'}(z)$ des fonctions $f_{k,0}(z)$, soit de $\beta - 1$ primitives successives de sommes de même nature portant sur les fonctions $f_{k,0}(z)$ (dans les deux cas les polynomes d'intégration sont nuls). On peut aussi construire $L(f)$ à partir des dérivées des fonctions $f_{k,\beta-1}(z)$.

2. Étudions la condition nécessaire et suffisante d'application de L à toutes les fonctions holomorphes dans $|z| < R$. Le cas où $\alpha > \beta$ est exclu, car il existe des fonctions $f(z)$ de cette classe dont les fonctions $f_{k,k'}(z)$ ne sont définies qu'à l'origine. Si $\alpha = \beta$, toutes les fonctions $f_{k,k'}(z)$ sont holomorphes dans $|z| < R$ (R ne peut être remplacé par un nombre supérieur). La condition nécessaire et suffisante [1] pour que $L(f)$ soit holomorphe dans $|z| < R' \leqq R$, quelle que soit $f(z)$, est

$$\overline{\lim_{n \to \infty}} \{ n! \, |l_n^{k'}| \}^{\frac{1}{n}} \leqq R - R'.$$

Si $\alpha = \beta = 1$ et si cette condition est réalisée, on peut écrire

$$L(f) = \frac{1}{2\pi i} \int_{C+} l(u - z) f(u) \, du \qquad \text{avec} \quad l(v) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{n! \, l_n^0}{v^{n+1}},$$

où C est un cercle de centre O et de rayon ρ $(R - R' + |z| < \rho < R)$; ces deux résultats peuvent être étendus à l'ensemble des fonctions holomorphes dans un domaine borné D; la condition nécessaire et suffisante pour que $L(f)$, ou son prolongement analytique, soit holomorphe, quelle que soit $f(z)$, dans un domaine D' intérieur à D s'écrit $(\alpha = 1)$:

$$\overline{\lim_{n \to \infty}} \{ n! \, |l_n^0| \}^{\frac{1}{n}} \leqq d;$$

d est la plus courte distance d'un point de la frontière de D' à un point de celle de D; C devient une ou plusieurs courbes simples, rectifiables, fermées, aussi voisines de la frontière de D que l'exige d.

Si $\alpha < \beta$ les fonctions $f_{k,k'}(z)$ sont entières, de croissance (σ', τ') (ne dépassant pas le type τ' de l'ordre σ') avec

$$\sigma' = \frac{\beta}{\beta - \alpha} \qquad \text{et} \qquad \sigma'\tau' = \left(\frac{\alpha}{\beta R} \right)^{\sigma' - 1}.$$

La condition nécessaire et suffisante pour que L soit applicable à toutes les fonctions holomorphes dans $|z| < R$ est selon un résultat connu [2] :

$$\overline{\lim_{r \to \infty}} \left\{ (\beta r)!^{1 - \frac{1}{\sigma'}} |l_{k+\alpha r}^{k'}| \right\}^{\frac{1}{\beta r}} < (\sigma'\tau')^{-\frac{1}{\sigma'}} \qquad \text{ou} \qquad \overline{\lim_{n \to \infty}} \left\{ n! \, |l_n^{k'}| \right\}^{\frac{1}{n}} < R;$$

$L(f)$ est lui-même de croissance (σ', τ').

3. Examinons le cas des fonctions entières $f(z)$ de croissance (σ, τ). Si $\alpha \leqq \beta$

les fonctions $f_{k,k'}(z)$ correspondantes sont de croissance (σ', τ') :

$$\frac{1}{\sigma'} - 1 = \frac{\alpha}{\beta}\left(\frac{1}{\sigma} - 1\right) \quad \text{et} \quad (\sigma'\tau')^{\frac{1}{\sigma'}} = \left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^{\frac{\alpha}{\beta}}\left(\frac{\beta}{\alpha}\sigma\tau\right)^{\frac{\alpha}{\beta}\frac{1}{\sigma}}.$$

La condition nécessaire et suffisante pour que L soit applicable à toutes les fonctions de croissance (σ, τ) se traduit maintenant par

$$\overline{\lim_{n \to \infty}} \left\{ n!^{1-\frac{1}{\sigma}} | l_n^{k'} | \right\}^{\frac{1}{n}} < (\sigma\tau)^{-\frac{1}{\sigma}}.$$

Pour $\alpha > \beta$ le résultat subsiste si $\sigma < \alpha/(\alpha - \beta)$; les fonctions $f_{k,k'}(z)$ ont pour $\sigma = \alpha/(\alpha - \beta)$ un rayon de convergence au moins égal à $[1-(\beta/\alpha)]^{1-(\alpha/\beta)}(\beta/\alpha)\tau^{1-(\alpha/\beta)}$ (nombre qui ne peut être remplacé par un autre qui lui soit supérieur) ; on applique donc pour chaque $L_{k,k'}$ le résultat de 2 ; le cas où $\sigma > \alpha/(\alpha - \beta)$ est exclu, car certaines fonctions $f_{k,k'}(z)$ ne sont définies qu'à l'origine.

4. Dans la suite on n'étudie que les opérateurs applicables aux fonctions de croissance $(\sigma, \tau)(\sigma < 1)$. Si $\alpha = \beta = 1$ le produit de deux opérateurs L et $\overline{L}$ est commutatif et applicable aux mêmes fonctions. La recherche d'un opérateur $\overline{L}$ inverse de L conduit à résoudre le système

$$l_0^0 \bar{l}_0^0 = 1, \qquad \sum_{m=0}^{n} l_{n-m}^0 \bar{l}_m^0 = 0 \qquad (n = 1, \ldots)$$

(calcul de l'inverse d'une série formelle). Pour $l_0^0 \neq 0$ on prouve que l'opérateur inverse $\overline{L}$ est unique et applicable aux fonctions de croissance (σ, τ) (il appartient donc à la même classe d'opérateurs) ; on démontre ainsi très facilement que, si $f(z)$ est du type τ de l'ordre σ, il en est de même de $L(f)$, car un calcul simple [3] montre que $L(f)$ est de croissance (σ, τ) (il suffit de considérer $\overline{L}\{L(f)\}$) ; si $h(z)$ est de croissance (σ, τ), $\overline{L}(h)$ est la seule solution de croissance (σ, τ) de l'équation $L(f) = h(z)$. Pour $l_0^0 \neq 0$ et un nombre fini de l_n^0 non nuls, l'opérateur unique $\overline{L}$ est applicable aux fonctions de type exponentiel inférieur au module de la racine de plus petit module de l'équation caractéristique de l'équation différentielle $L(f) = 0$. Enfin si l_p^0 est le premier coefficient non nul, on pose $L(f) = L^*(f^{(p)})$ et L^* admet un inverse ; l'équation $L(f) = h(z)$ admet alors une infinité de solutions, de même croissance que $h(z)$, qui ne diffèrent que par des polynomes de degré $\beta - 1$.

L'étude de l'équation $L(f) = h(z)$ dans le cas où α et β sont quelconques fera l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 9 juin 1958.

(1) Pour la condition suffisante ($\alpha = 1$) *cf.* VALIRON, *Ann. Sc. Éc. Norm. Sup.*, 3e série, 46, 1929, p. 35.

(2) SIKKEMA, *Differential operators and differential equations*, Groningen, 1953, p. 50.

(3) SIKKEMA, *loc. cit.*, p. 103.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Propriétés combinatoires de la fonction $\mathcal{F}(z)$ attachée à un réseau.* Note (*) de M. **Jean Peretti**, transmise par M. Louis Néel.

Étant donné un réseau cubique simple, on considère les polygones gauches orientés ayant pour sommets les nœuds du réseau et dont les côtés sont parallèles aux trois directions quaternaires (1, 2, 3) du réseau. Soit $g(n_1, n_2, n_3)$ le nombre de ces polygones pour un cube contenant N^3 nœuds, ayant n côtés, dont n_1 parallèles à (1), etc. Soit $f = \lim_{N=\infty} g/N^3$. Une fonction génératrice de $f(n_1, n_2, n_3)$ est précisément la fonction $\mathcal{F}(z)$ attachée au réseau ([1]).

1. Soit $m(m_1, m_2, m_3)$ un point du réseau et A la matrice $N^3 \times N^3$ dont les éléments A_m^n non nuls sont

$$(1) \qquad \gamma_1 = A_{m_1,m_2,m_3}^{m_1\pm 1,m_2,m_3}, \qquad \gamma_2 = A_{m_1,m_2,m_3}^{m_1,m_2\pm 1,m_3}, \qquad \gamma_3 = A_{m_1,m_2,m_3}^{m_1,m_2,m_3\pm 1}.$$

Au polygone de sommets $m^{(1)}$, $m^{(2)}$, $m^{(n)}$, on associe le produit

$$(2) \qquad PA_{m^{(1)}}^{m^{(2)}} A_{m^{(2)}}^{m^{(3)}} \ldots A_{m^{(n-1)}}^{m^{(n)}} A_{m^{(n)}}^{m^{(1)}},$$

où P représente une permutation circulaire arbitraire des indices. La valeur de ce produit est $\gamma_1^{n_1}\gamma_2^{n_2}\gamma_3^{n_3}$. Le produit (2) est un terme de l'expression $\mathrm{Tr}A^n$. Réciproquement tout terme non nul de cette trace est associé à un polygone du type envisagé, les termes de valeur $\gamma_1^{n_1}\gamma_2^{n_2}\gamma_3^{n_3}$ étant associés aux polygones (n_1, n_2, n_3). Il en résulte que :

$$(3) \qquad \mathrm{Tr}A^n = \sum_{n_1,n_2,n_3} n g(n_1, n_2, n_3; n)\, \gamma_1^{n_1}\gamma_2^{n_2}\gamma_3^{n_3},$$

où $\sum_{n_1,n_2,n_3}$ représente une sommation sur les indices n_1, n_2, n_3 telle que

$$(4) \qquad n_1 + n_2 + n_3 = n.$$

Si $|2\lambda|^{-1} > |\gamma_1| + |\gamma_2| + |\gamma_3|$, on a

$$(5) \qquad \mathrm{Tr}\frac{1}{1-\lambda A} = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n \mathrm{Tr}A^n = \sum_{n;\, n_1,n_2,n_3} n g(n_1, n_2, n_3; n)\, \lambda^n \gamma_1^{n_1}\gamma_2^{n_2}\gamma_3^{n_3}.$$

Avec les conditions de Born et von Kàrmàn, les valeurs propres de A sont

$$(6) \qquad \omega_{p,q,r} = 2\gamma_1 \cos\frac{2\pi p}{N} + 2\gamma_2 \cos\frac{2\pi q}{N} + 2\gamma_3 \cos\frac{2\pi r}{N}.$$
$$(p, q, r = 1, 2, 3, \ldots, N).$$

En divisant les deux membres de (5) par N^3 et en faisant tendre N vers l'infini, on a

$$(7) \qquad \sum_{n;\, n_1,n_2,n_3} n f(n_1, n_2, n_3)\, \lambda^n \gamma_1^{n_1}\gamma_2^{n_2}\gamma_3^{n_3} = F(\lambda)$$

où $F(\lambda)$ est la fonction définie par l'équation

$$(7\ bis)\quad \frac{1}{2\lambda}\mathcal{F}\left(\frac{1}{2\lambda}\right)=F(\lambda)=\left(\frac{1}{2\pi}\right)^3\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi}\frac{d\theta_1\,d\theta_2\,d\theta_3}{1-2\lambda[\gamma_1\cos\theta_1+\gamma_2\cos\theta_2+\gamma_3\cos\theta_3]}.$$

$\mathcal{F}(z)$ est la fonction associée au réseau cubique simple (1).

2. La formule (7) permet de retrouver, en passant, certains résultats concernant la marche aléatoire de Pólya. On suppose que γ_1, γ_2, γ_3 sont positifs et liés par la relation

$$2\gamma_1+2\gamma_2+2\gamma_3=1$$

et l'on considère un point sautant au hasard d'un nœud au voisin, avec la probabilité γ_k de faire un saut dans la direction (k) pendant l'unité de temps. (Pólya random walk) (2), (3). La probabilité pour que le point, partant d'un nœud O appelé origine, revienne à l'origine après avoir décrit un polygone (n_1, n_2, n_3) est $\gamma_1^{n_1}\gamma_2^{n_2}\gamma_3^{n_3}$. Tous les polygones (n_1, n_2, n_3) ayant un sommet en O sont également probables. Leur nombre est :

$$(8)\qquad \nu(n_1, n_2, n_3)=\frac{n}{N^3}g(n_1, n_2, n_3).$$

La probabilité d'un retour en O, après n sauts est donc :

$$(9)\qquad P(n)=\sum_{n_1,n_2,n_3}\frac{n}{N^3}g(n_1, n_2, n_3)\,\gamma_1^{n_1}\gamma_2^{n_2}\gamma_3^{n_3}$$

et la fonction génératrice de $P(n)$ est, quand N tend vers l'infini

$$(10)\qquad \sum_{n=0}^{\infty}\lambda^n P(n)=F(\lambda).$$

3. μ_n étant le $n^{\text{ième}}$ moment de la densité spectrale des valeurs propres $\omega_{p,q,r}$ de A, on a

$$(11)\qquad \mu_n=n\sum_{n_1,\,n_2,\,n_3}f(n_1, n_2, n_3)\,\gamma_1^{n_1}\gamma_2^{n_2}\gamma_3^{n_3}.$$

Il en résulte (4) que f est nul si l'un des indices n_1, n_2, n_3 est impair, tandis que :

$$(12)\qquad f(2n_1, 2n_2, 2n_3)=\frac{(2n_1+2n_2+2n_3-1)!}{(n_1!)^2(n_2!)^2(n_3!)^2}.$$

Les formules précédentes peuvent être généralisées au cas où l'on considère un autre réseau et les polygones orientés ayant $(n_k^{\alpha_k})$ côtés parallèles à la direction (k) et de longueur α_k fois la dimension de la maille dans cette direction.

(*) Séance du 9 juin 1958.

(1) J. Peretti, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 461.

([2]) G. Pólya, *Math. Ann.*, 84, 1921, p. 149-160.
([3]) E. W. Montroll, *J. Soc. Indust. Appl. Math.*, 4, 1956, p. 241-260.
([4]) J. Peretti, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 544.

ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES. — *Approximations de la fonction* Γ *appliquées aux solutions de l'équation de Weber*. Note de M. **Robert Meynieux**, présentée par M. Joseph Pérès.

Suite à une Note antérieure ([1]). On utilise des approximations de la fonction Γ pour le calcul approché des solutions paire et impaire de l'équation de Weber.

1. *Résultats auxiliaires.* — Si $\lambda > 0$ et a, b réels sont donnés la valeur moyenne de $(1+t^2)^{-\lambda}$ dans (a, b) est $> (1+a^2)^{-\lambda}$ pourvu que $-2 \leqq b/a < 1$.

Conséquence : pour $\lambda > 1/2$, $a \geqq 1/3$ et η réel donnés, on a

$$\sum_{\mu=0}^{\infty}[(a+\mu)^2+\eta^2]^{-\lambda} < \int_{a-1}^{+\infty}(t^2+\eta^2)^{-\lambda}\,dt.$$

Considérons alors la variable complexe $n = \xi - i\eta$, avec $|\arg n| < \pi$. Les fonctions analytiques

$$(1)\qquad 2\beta(n) = n\,\mathrm{Log}\frac{n}{e} - \mathrm{Log}\frac{\Gamma\left(n+\frac{1}{2}\right)}{\sqrt{2\pi}}, \qquad 2\alpha(n) = \mathrm{Log}\frac{\Gamma\left(\frac{n}{2}+\frac{3}{4}\right)}{\Gamma\left(\frac{n}{2}+\frac{1}{4}\right)} - \frac{1}{2}\mathrm{Log}\frac{n}{2},$$

réelles pour $\arg n = 0$, tendent vers zéro (formule de Stirling) quand ξ ou $|\eta|$ tend vers $+\infty$.

On a dans un certain domaine, notamment si $\xi > 0$ ou $2|\eta| > 1$, le développement absolument convergent :

$$2\beta(n) = \sum_{\mu=1}^{\infty}\sum_{r=1}^{\infty}\frac{(2n+1+2\mu)^{-2r}}{2r(2r+1)}.$$

Si $\xi > 0$ ou $|\eta| > 1$, on a le développement absolument convergent :

$$2\alpha(n) = \sum_{\mu=0}^{\infty}\sum_{r=1}^{\infty}\frac{(n+1+2\mu)^{-2r-1}(1-4^{-r})}{(2r+1)}.$$

Si $\eta \neq 0$, on a

$$2|\beta(n)+\beta(-n)| \leqq -\mathrm{Log}(1-e^{-2\pi|\eta|}),$$

$$2|\alpha(n)-\alpha(-n)| \leqq -\mathrm{Log\,th}\frac{\pi|\eta|}{2}.$$

Si $3|\eta| \geqq 1$, on a

$$2|\alpha(n)-\alpha(n+2)| < \mathrm{Argth}|4\eta^3+3\eta|^{-1}.$$

De ces divers résultats on déduit :

$$(2) \qquad |2\beta(n)| < \frac{\left(\frac{\pi}{2} - \operatorname{Arctg}\frac{2\xi - 1}{2|\eta|}\right)|\eta|}{6(4\eta^2 - 1)} \quad \text{si} \quad |2\eta| > 1,$$

$$(3) \qquad |2\alpha(n)| < \frac{\left[1 - \frac{\xi - 1}{\sqrt{(\xi - 1)^2 + \eta^2}}\right]}{8(\eta^2 - 1)} \quad \text{si} \quad |\eta| > 1.$$

2. Reprenons l'équation de Weber

$$(4) \qquad u'' + \left(n - \frac{w^2}{4}\right)u = 0$$

déjà considérée dans une Note antérieure ([1]), dont nous conservons les notations. Rappelons ([2]) que les solutions de cette équation sont des fonctions entières; il en existe une paire $E(w)$ et une impaire $F(w)$ telles que $E = (0) = F'(0) = 1$; elles s'expriment linéairement au moyen de G et H :

$$(5) \qquad \begin{cases} i^{-n+\frac{1}{2}} \dfrac{E}{\sqrt{\pi}\sqrt{2}} = 2^{-\frac{n}{2}} \dfrac{G}{\Gamma\left(\frac{n}{2} + \frac{1}{4}\right)} + i 2^{\frac{n}{2}} \dfrac{H}{\Gamma\left(\frac{1}{4} - \frac{n}{2}\right)}, \\ i^{-n-\frac{1}{2}} \sqrt{\dfrac{\sqrt{2}}{\pi}}\, F = -2^{-\frac{n}{2}} \dfrac{G}{\Gamma\left(\frac{n}{2} + \frac{3}{4}\right)} + 2^{\frac{n}{2}} \dfrac{H}{\Gamma\left(\frac{3}{4} - \frac{n}{2}\right)}. \end{cases}$$

Reprenons les hypothèses du n° 2 de ma Note précédente ([1]), et tenons compte des formules (2) de ladite Note, et des formules de duplication et des compléments pour la fonction Γ; écrivons α pour $\alpha(n)$ et X pour $x + (i\pi/4) - \beta(n)$. Alors (1) et (5) donnent

$$(6) \qquad \begin{cases} 2e^{-\alpha} i^{-n} \left(\dfrac{w^2}{4n} - 1\right)^{\frac{1}{4}} E(w) = e^{-X} G^*(w) + (1 - i^{1-2n}) e^X H^*(w), \\ 2e^{\alpha} i^{1-n} \left[n\left(\dfrac{w^2}{4} - n\right)\right]^{\frac{1}{4}} F(w) = e^{-X} G^*(w) + (1 + i^{1-2n}) e^X H^*(w). \end{cases}$$

3. Plaçons-nous dans les hypothèses des n°s 2 et 4 de ma Note précédente ([1]), en ajoutant : η très grand, e^{2x} non très voisin de i. Alors (2), (3), (6) donnent pour $E(w)$ et $i\sqrt{n}\, F(w)$ la valeur approchée commune

$$i^n \left(\frac{w^2}{4n} - 1\right)^{-\frac{1}{4}} \operatorname{ch}\left(x + \frac{i\pi}{4}\right).$$

Si en outre e^{2x} n'est pas très voisin de $-i$, $E'(w)/E(w)$ et $F'(w)/F(w)$ ont la valeur approchée commune $\left[\sqrt{(w^2/4) - n}\, \operatorname{th}[x + (i\pi/4)]\right]$.

Remarquons qu'en raison des grands exposants G, H, E, F ne peuvent être passablement connus que si n et w le sont très bien. Cet inconvénient disparaît

pour les dérivées logarithmiques de G et H, mais subsiste en partie pour celles d'autres solutions de (4).

([1]) R. MEYNIEUX, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3208.
([2]) *Voir* par exemple, H. BUCHHOLZ, *Die konfluente hypergeometrische Funktion*, Springer, 1953, p. 39-42.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Étude de l'écoulement turbulent dans un tunnel de section non circulaire.* Note (*) de M. **ÉMILE RODET**, présentée par M. Henri Villat.

Nous avons recherché la répartition d'équilibre, dans la section droite d'un tunnel à section non circulaire, des vitesses moyennes, et du frottement à la paroi.

Nous avons effectué les mesures de vitesse moyenne et de turbulence dans une section droite prise dans la partie aval du tunnel que nous avons décrit précédemment ([1]), après nous être assuré que l'écoulement avait bien atteint dans cette section sa configuration d'équilibre.

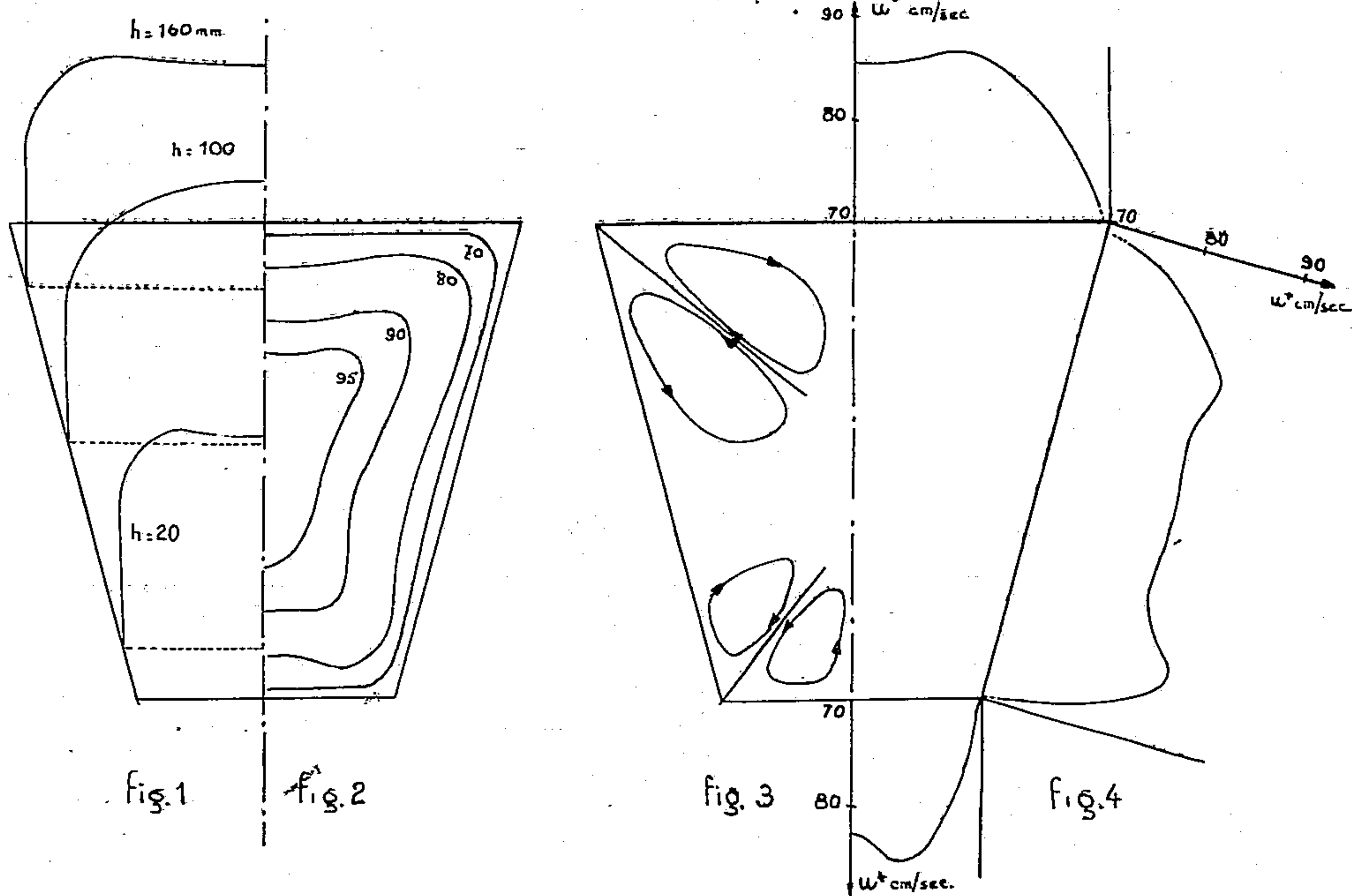
Les mesures au Pitot nous ont permis de déterminer les vitesses moyennes sauf au voisinage immédiat des parois. Les premiers essais nous ont montré l'existence d'une dissymétrie par rapport à l'axe du trapèze dans la répartition des vitesses; U_1 et U_2 étant les vitesses en deux points symétriques, nous avions dans certaines zones $|(U_2 - U_1)/U_1| = 7/100$. Cette dissymétrie, due vraisemblablement à la formation d'un tourbillon à l'entrée, a été réduite à 1,5 % par l'installation d'un deuxième nid d'abeilles de 20 cm de long en aval du convergent d'entrée.

Les mesures au Pitot ont été corrigées, par la suite, de l'effet de la turbulence sur la pression dynamique.

La figure 1 donne quelques profils typiques de vitesse moyenne U suivant des horizontales, à partir desquels ont été tracées des lignes d'égale vitesse (*fig.* 2). Ces courbes sont graduées en pourcentage de la vitesse maximum U_1. L'existence de maxima de vitesses non situés sur l'axe (*fig.* 1) et d'inflexions sur les isovitesses (*fig.* 2) est attribuée à l'effet de courants secondaires ([2]) apparaissant dans les angles (*fig.* 3). Les figures 1 et 2 correspondent à un nombre de Reynolds $R_e = U_m R_h/\nu = 60\,000$, U_m étant la vitesse moyenne dans la section.

Les mesures au fil chaud des vitesses moyennes près de la paroi et en particulier dans le film laminaire nous ont permis de déterminer directement la distribution du frottement à la paroi $\tau_0 = \mu(\partial U/\partial n)_0$: μ, viscosité dynamique; $(\partial U/\partial n)_0$, dérivée normale, à la paroi de la vitesse. La faible épaisseur du film laminaire (16/100e de millimètre dans notre cas) rend la mesure de $\partial U/\partial n$ très

délicate. La précision atteinte est de l'ordre de 10/100e. Le parallélisme du fil à la paroi est obtenu en rapprochant le fil de quelques centièmes de millimètre de celle-ci et en tournant la sonde autour de son axe jusqu'à obtenir le parallélisme du fil et de son image dans la paroi de duralumin poli.



Le fil, dont la résistance R (donc la température), est maintenue constante par un dispositif à contre-réaction, dissipe une énergie V^2/R qui est fonction de la vitesse du vent U et de la distance n à la paroi. La différence de potentiel V aux bornes du fil est mesurée par opposition. La précision de la méthode est limitée par le dépôt, à la longue, de poussières sur le fil rendant nécessaire un nouvel étalonnage. Celui-ci s'effectue en mesurant V, d'une part à diverses vitesses, déterminées précédemment au Pitot, en des points éloignés de la paroi et, d'autre part, à vitesse nulle pour une distance variant de 2/100e à 30/100e de millimètre. On repère initialement le fil (la paroi supérieure du bloc de mesure étant retirée) par la mesure au microscope de la distance séparant le fil de son image. L'influence de la paroi pour un fil de diamètre 4 μ devient pratiquement nulle pour $n = 30/100^e$ de millimètre à vitesse nulle et $n = 6/100^e$ de millimètre dans l'écoulement ayant un nombre de Reynolds de 60 000. Une fois le tunnel fermé le repérage de la distance du fil à la paroi devient alors possible par la mesure, à vitesse nulle. de la différence de potentiel V. La courbe d'étalonnage à vitesse nulle donne le n correspondant, à 1/100e de millimètre près si n est faible (3 à 6/100e). Il est alors possible de

caler correctement le comparateur utilisé pour la mesure des déplacements horizontaux.

La répartition de la vitesse de frottement $u^* = \sqrt{\tau_0/\rho}$, déduite de ces mesures, est donnée par la figure 4. Le frottement présente le long de chaque côté deux maxima et un minimum au centre, cette répartition est en accord avec le sens des courants secondaires ([2]). La vitesse de frottement moyenne, déduite de la perte de charge, $U^*_{\text{moyen}} = \sqrt{1/\rho(\partial P/\partial x) R_H}$ est de 8/100e plus élevée que la moyenne de la vitesse de frottement locale obtenue en mesurant le gradient de vitesse dans le film laminaire. Cet écart systématique pourrait être dû, au refroidissement supplémentaire de la gaine du fil à l'approche de la paroi.

De toute façon, même si la valeur absolue du frottement n'est pas déterminée par cette méthode avec précision, sa répartition est assez bien définie.

(*) Séance du 2 juin 1958.

([1]) E. Rodet, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3214.

([2]) J. Nikuradse, *Ingénieur Archiv*, 1, 1930, p. 306.

(*Laboratoire National d'Hydraulique, Quai Wattier, Chatou, Seine-et-Oise.*)

MAGNÉTO-AÉRODYNAMIQUE. — *Sur la stabilité des écoulements dans les tuyères de section lentement variable.* Note (*) de Mlle **Jacqueline Naze**, présentée par M. Joseph Pérès.

On étudie la stabilité de certains écoulements d'un fluide compressible doué d'une conductivité électrique (supposée infinie). Certains profils stables pour des écoulements conducteurs, sont instables pour des écoulements non conducteurs.

Soit un fluide non visqueux, conducteur parfait, s'écoulant dans un tube de section assez lentement variable pour que la vitesse ne soit fonction que du temps t et de l'abscisse x le long de l'axe du tube. Les équations de l'écoulement sont :

$$\rho u_t + \rho u u_x + \left(p + \frac{H^2}{2}\right)_x = 0,$$
$$(Q\rho)_t + (uQ\rho)_x = 0,$$
$$S_t + uS_x = K_t + uK_x = 0,$$

où u désigne la vitesse, H le champ magnétique supposé conservatif et exprimé en unités Heaviside-Lorentz, p la pression, ρ la masse spécifique, $Q(x)$ la section du tube.

On a posé

$$S = p\rho^{-\gamma}, \quad K = \frac{H}{Q\rho}, \quad k = Q\rho u, \quad M = \frac{u}{a}, \quad h^2 = \frac{H^2}{\rho a^2} \quad (0 < h^2 < 1),$$

a est la vitesse du son dans le fluide conducteur

$$a^2 = \frac{\partial}{\partial\rho}\left(p + \frac{H^2}{2}\right) = \frac{\gamma p}{\rho} + \frac{H^2}{\rho} = \gamma S \rho^{\gamma-1} + k^2 Q^2 \rho.$$

1. Écoulements stationnaires. — Les équations s'écrivent alors

$$\frac{du}{u} = \frac{1-h^2}{M^2-1}\frac{dQ}{Q}, \qquad \frac{d\rho}{\rho} = \frac{h^2-M^2}{M^2-1}\frac{dQ}{Q},$$

$$\frac{dH}{H} = -\frac{1-h^2}{M^2-1}\frac{dQ}{Q}, \qquad \frac{dp}{p} = \gamma S \rho^{\gamma-1}\frac{h^2-M^2}{M^2-1}\frac{dQ}{Q}.$$

Les variations de vitesse sont qualitativement celles du cas non conducteur [1] : si l'écoulement est supersonique, u varie dans le sens de Q; si l'écoulement est subsonique, u varie dans le sens de Q^{-1} ; H varie comme u^{-1}. L'écoulement ne peut être sonique qu'au col.

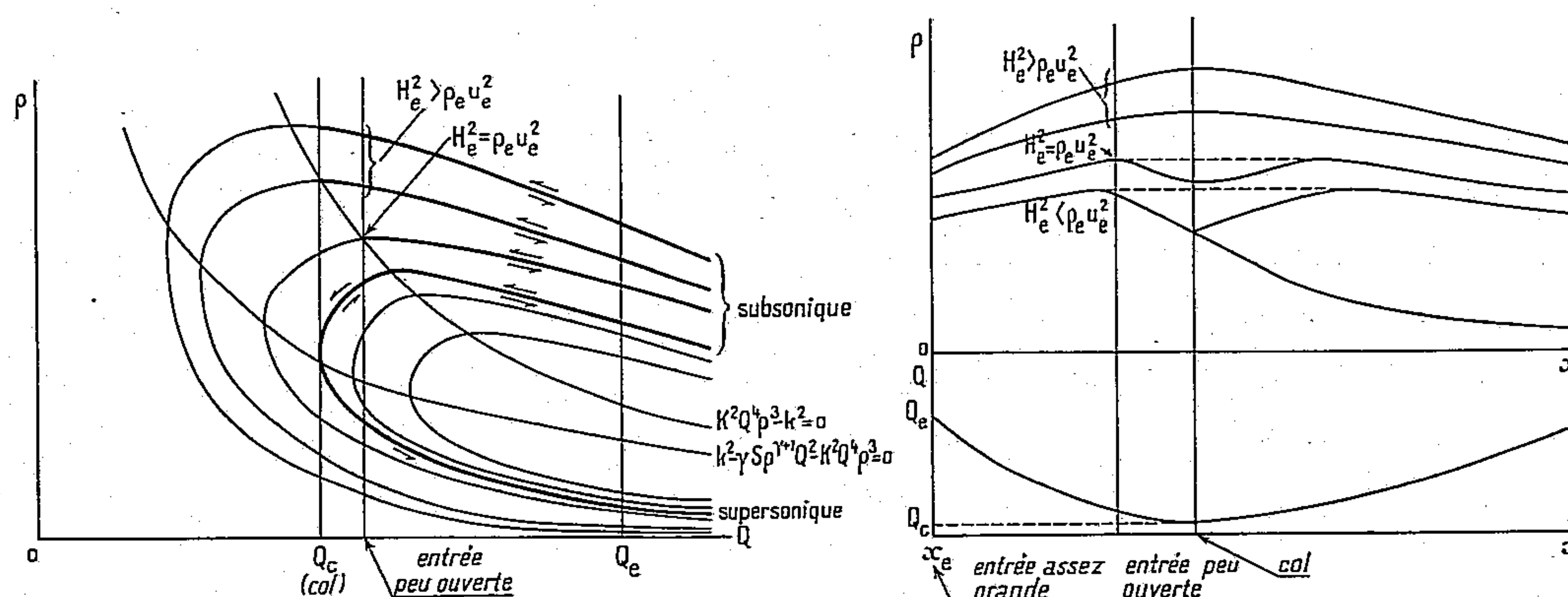


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Variation de ρ en fonction de Q.
Fig. 2. — Variations ρ et Q en fonction de x.

Les variations de masse spécifique (et de pression) sont mises en évidence par une méthode analogue à celle utilisée dans [1] : en construisant pour un tube convergent-divergent donné les courbes ρ(Q) (*fig.* 1) telles que

$$\frac{d\rho}{dQ} = \frac{\rho}{Q}\,\frac{K^2Q^4\rho^3 - k^2}{k^2 - \gamma S\rho^{\gamma+1}Q^2 - K^2Q^4\rho^3},$$

on obtient l'allure des courbes ρ (x) (*fig.* 2).

Si le champ magnétique est assez faible, les caractères généraux sont ceux du cas non conducteur. Si, au contraire, à l'entrée le champ est tel que $H_e^2 > \rho_e u_e^2$, on peut assister à une compression, suivie ou non d'une expansion, même dans le cas subsonique, ce qui n'a jamais lieu dans le cas non conducteur.

2. Écoulements non stationnaires. Ondes d'amplitude finie. — Un

écoulement stationnaire étant établi dans un tube convergent-divergent, on suppose qu'une perturbation consistant en une discontinuité d'accélération peut prendre naissance à l'entrée ou à la sortie. La discontinuité se propage par ondes progressives et régressives, séparant les régions perturbées des non perturbées. L'écoulement est nécessairement isentropique et à intensité magnétique spécifique K constante tant que des chocs ne se produisent pas.

L'étude des ondes d'amplitude finie a été faite par R. E. Meyer [2] dans le cas non conducteur. En utilisant une méthode analogue, et dont nous ne reproduisons pas le développement, on obtient les résultats suivants :

2.1. *Ondes régressives.* — Dans un écoulement sonique au col, subsonique dans la partie divergente, toute perturbation consistant en une brusque compression conduit à un choc au bout d'un temps fini. Si, au contraire, c'est par une expansion que commence la perturbation, l'accélération reste finie sur le front d'onde, tant qu'une autre influence ne se manifeste pas. En effet, lorsque le front d'onde régressif approche asymptotiquement du col, le gradient de pression tend asymptotiquement vers l'opposé de sa valeur stationnaire, et l'écoulement isentropique et à intensité magnétique spécifique constante ne peut être rétabli.

Les mêmes résultats s'observent dans le cas d'un écoulement supersonique dans la partie convergente avec brusque expansion à l'entrée.

Pour les écoulements entièrement subsoniques ou entièrement supersoniques, les fronts d'onde décrivent le tube tout entier.

Tout d'abord, considérons un écoulement entièrement subsonique : l'accélération reste finie si la perturbation à la sortie consiste en une brusque expansion. Dans le cas contraire, un choc a tendance à se former dans la partie divergente. Si cependant la perturbation est assez faible, il ne se formera pas avant le col, et la discontinuité d'accélération finira par tendre vers zéro à condition que la partie convergente du tube, supposée infiniment longue, soit telle que $Q\,|x|^{6/(8\gamma-19)} \to \infty$ quand $x \to -\infty$ (alors que dans le cas non conducteur la condition est $Qx^{-2} \to \infty$). De même, pour un écoulement entièrement supersonique, l'accélération reste finie, même s'il y a expansion à l'entrée, à condition que $Q[\operatorname{Log} x]^{3/(2-4\gamma)} \to \infty$ lorsque $x \to \infty$ (alors que $Qx^{-4/(\gamma-1)} \to \infty$ était nécessaire dans le cas non conducteur).

2.2. *Ondes progressives.* — Seules les ondes issues d'une perturbation à l'entrée pénètrent dans le tube, et alors elles le traversent en entier.

Les discontinuités d'accélération dues à une brusque expansion à l'entrée restent toujours finies et tendent vers zéro, quel que soit le type de l'écoulement.

Dans le cas d'une brusque compression, un choc se produit dans la partie convergente au bout d'un temps fini, à moins que la perturbation ne soit assez faible. Alors la discontinuité tend vers zéro, à condition toutefois que la partie divergente supposée infiniment longue soit telle que :

$$Qx^{-\frac{2}{3}} \to \infty \quad \text{quand} \quad x \to \infty \text{ si la vitesse y est subsonique,}$$

$$Qx^{-\frac{12}{25}} \to \infty \quad \text{quand} \quad x \to \infty \text{ si la vitesse y est supersonique}$$

(les conditions obtenues par Meyer dans le cas conducteur étaient respectivement $Qx^{-2} \to \infty$ et $Qx^{-4(\gamma-1)} \to \infty$).

Conclusion. — Dans le cas non conducteur, l'étude de R. E. Meyer montrait qu'un écoulement décéléré est toujours instable : toute perturbation, si petite soit-elle, y produit toujours un choc. Il en est de même si le fluide est conducteur. Dans tous les autres types d'écoulements, et pour des perturbations suffisamment faibles, la stabilité était assurée moyennant certaines conditions relatives à l'allure du tube. On obtient ici des conditions analogues, mais moins fortes : il existe pour chaque type d'écoulement une gamme de profils qui donnent lieu à des écoulements non conducteurs instables, et à des écoulements conducteurs stables. Enfin, si un tube est tel qu'un écoulement non conducteur d'un certain type y soit stable, l'écoulement conducteur du même type y est nécessairement stable lui aussi.

Il semble donc, en première approximation (écoulement rectiligne, fluide parfaitement conducteur) que le fait d'être conducteur augmente les chances de stabilité des écoulements d'un fluide dans les tubes.

(*) Séance du 2 juin 1958.

(1) R. Courant et K. O. Friedrichs, *Supersonic flow and shock waves*, New-York, 1948, p. 383.

(2) R. E. Meyer, *Quart. J. Mech. and Appl. Math.*, 5, Pt 3, 1952.

Relativité générale. — *Équations d'Helmholtz. Détermination des vitesses à partir des tourbillons. Problème d'évolution.* Note (*) de Mme **Yvonne Fourès-Bruhat**, présentée par M. Jean Leray.

On établit les équations d'Helmholtz relativistes, donnant l'évolution des tourbillons, et des équations reliant les vitesses aux tourbillons qui, jointes aux équations d'Einstein, forment un système hyperbolique au sens de Leray (2) pour lequel le problème d'évolution a une solution unique. Les définitions utilisées pour les fluides relativistes (milieu holonome, indice, tenseur tourbillon) sont celles de Lichnerowicz (3) et (4).

1. *Équations d'Helmholtz.* — Les équations relativistes d'un fluide holonome sont

(I) $$S_{\alpha\beta} \equiv R_{\alpha\beta} - \frac{1}{2} g_{\alpha\beta} R = \chi T_{\alpha\beta},$$

où $R_{\alpha\beta}$ est le tenseur de Ricci de la métrique d'univers $ds^2 = g_{\alpha\beta} dx^\alpha dx^\beta$, χ un facteur constant, $T_{\alpha\beta}$ un tenseur satisfaisant aux conditions de conservation :

(1) $$\nabla_\alpha T^{\alpha\beta} = 0$$

de la forme, pour un milieu holonome :

$$T_{\alpha\beta} = r u_\alpha u_\beta - \theta_{\alpha\beta},$$

r est la pseudo-densité du milieu, u_α son vecteur vitesse unitaire, $\theta_{\alpha\beta}$ un tenseur tel que le vecteur $K_\beta = r^{-1} \nabla_\alpha \theta^\alpha_\beta$ soit un gradient :

$$K_\beta = \partial_\beta \log F \qquad \text{(F est l'indice du milieu).}$$

Pour un fluide parfait de densité ρ et pression p on a $r = \rho + p$, $\theta_{\alpha\beta} = p g_{\alpha\beta}$, d'où

$$\alpha\beta = (\rho + p) u_\alpha u_\beta - p g_{\alpha\beta}.$$

Nous prendrons pour ce fluide une équation d'état de la forme $\rho = \varphi(p)$, l'indice est alors

(2) $$F = \exp \int_{p_0}^{p} \frac{dp}{\rho + p}.$$

On définit la forme différentielle ω par

$$\omega = C_\alpha dx^\alpha \qquad \text{avec} \quad C_\alpha = F u_\alpha,$$

donc

$$C^\alpha C_\alpha = F^2$$

et

(3) $$d\omega = \Omega = \Omega_{\alpha\beta} dx^\alpha \wedge dx^\beta,$$

$\Omega_{\alpha\beta}$ est le tenseur tourbillon du fluide. Les équations (1) donnent les équations différentielles aux lignes de courant qu'on peut écrire

(4) $$C^\alpha \Omega_{\alpha\beta} = C^\alpha \overline{\nabla}_\alpha C_\beta = 0$$

($\overline{\nabla}_\alpha$, différentiation covariante dans la métrique $\overline{ds}^2 = F^2 ds^2$) et l'équation de continuité :

(5) $$-\nabla_\alpha C^\alpha = \delta\omega = C^\alpha \partial_\alpha \log(F^{-2} r)$$

(δ, symbole de codifférentiation dans la métrique ds^2).

On déduit de (4) et de l'identité $d\Omega = 0$ les équations relativistes correspondant aux équations d'Helmholtz

(II) $$C^\alpha \nabla_\alpha \Omega_{\beta\gamma} = \Omega_{\alpha\beta} \nabla_\gamma C^\alpha + \Omega_{\alpha\gamma} \nabla_\beta C^\alpha$$

qui montrent la conservation au cours du temps du caractère irrotationnel d'un mouvement fluide.

2. *Relations entre les tourbillons et les vitesses.* — Remplaçons les équations (3) et (5) par

(6) $$\square\omega = \delta\Omega + d(C^\alpha\partial_\alpha \log(F^{-2}r)),$$

où $\square = d\delta + \delta d$. Ici, ω étant de degré 1, on a [*cf.* ([5])]

$$(\square\omega)_\gamma = -g^{\alpha\beta}\nabla_\beta\nabla_\alpha C_\gamma - R^\alpha_\gamma C_\alpha.$$

Posons

$$\log(F^{-2}r) = \Phi(F^2) = \Phi(C^\alpha C_\alpha).$$

L'équation (6) s'écrit, en utilisant les équations (II) :

(III) $$\{g^{\alpha\beta} + 2C^\alpha C^\beta \Phi'\}\nabla_\alpha\nabla_\beta C_\gamma + 2\Phi' C^\beta\{\nabla_\alpha C_\beta \nabla_\gamma C^\alpha + \nabla_\beta C^\alpha \nabla_\alpha C_\gamma\} + 4\Phi'' C^\alpha C^\beta \nabla_\alpha C_\beta C^\lambda \nabla_\gamma C_\lambda + (\delta\Omega)_\gamma = 0.$$

Pour un fluide parfait d'équation d'état $\rho = \varphi(p)$, on a

$$F = \exp\int_{p_0}^{p}\frac{dp}{\rho + p}, \qquad \text{donc} \quad \Phi'(F^2) = \frac{\varphi'(p) - 1}{2F^2}.$$

Les coefficients des termes du deuxième ordre en C_γ dans les équations (III) sont donc

$$g^{\alpha\beta} + \frac{C^\alpha C^\beta}{F^2}(\varphi' - 1) = g^{\alpha\beta} + u^\alpha u^\beta(\varphi' - 1),$$

coefficients de la métrique hyperbolique donnant la propagation des ondes hydrodynamiques. Cette métrique définit un cône convexe, intérieur au cône de lumière pour $\vec{u}$ orienté dans le temps et $\varphi' > 1$ ($\varphi' = 1$ correspond au fluide incompressible. On a alors $\Phi' = \Phi'' = 0$, $\square\omega = \delta\Omega$).

3. *Problème de Cauchy.* — Considérons l'ensemble des équations (I′) [équations (I) écrites en coordonnées isothermes], (II) et (III). Remplaçons les équations (III) par les équations (III′) déduites par dérivation le long des lignes de courant (opération $C^\alpha\nabla_\alpha$) en exprimant les dérivés secondes des $\Omega_{\beta\gamma}$ à l'aide des équations (II). Le système (I′), (II), (III′) est un système hyperbolique au sens de Leray, comme on le voit en affectant équations et inconnues (potentiels de gravitation g, pseudo-vitesses C, tourbillons Ω) des coefficients suivants :

$$s(g) = 3, \quad s(C) = 2, \quad s(\Omega) = 1,$$
$$t(I') = 2, \quad t(II) = 1, \quad t(III') = 0.$$

Le problème d'évolution, avec données de Cauchy suffisamment régulières sur une variété d'espace, admet donc, pour ce système une solution et une seule. On montre que cette solution est effectivement solution des équations d'Einstein tensorielles (I) si les données de Cauchy sont telles que, à l'instant

initial, d'une part les conditions d'isothermie, [*cf.* ([1])] d'autre part les équations (I) et (1) sont vérifiées. Le mouvement du fluide est donc déterminé, de manière physiquement unique, par la donnée initiale des vitesses, de la pression ainsi que des potentiels et de leurs dérivées premières, satisfaisant aux quatre « conditions initiales » [*cf.* ([1]) et ([4])].

(*) Séance du 9 juin 1958.

([1]) G. DARMOIS, *Les équations de la gravitation einsteinienne* (*Mém. Sc. Math.*, 1927).

([2]) J. LERAY, *Hyperbolic differential equations*, Princeton (*Inst. for adv. Study*, 1951-1952).

([3]) A. LICHNEROWICZ, *Ann. Éc. Norm. Sup.*, 58, 1941, p. 285-304.

([4]) A. LICHNEROWICZ, *Les théories relativistes de la gravitation et de l'électromagnétisme*, Masson, Paris, 1955.

([5]) G. DE RHAM, *Variétés différentiables* (*Act. sc. et ind.*, Hermann, 1956).

([6]) H. VILLAT, *Théorie des tourbillons*, Gauthier-Villars, Paris

GRAVIMÉTRIE. — *Résultat d'une nouvelle détermination absolue de l'accélération due à la pesanteur, au Pavillon de Breteuil.* Note de M. **ÅKE THULIN**, présentée par M. André Danjon.

A la suite des mesures décrites dans cette Note, on pense que la correction à apporter au système gravimétrique dit « de Potsdam » serait de — 13,1 mgals.

Le principe de la mesure est celui de la cinématographie de la chute libre d'une règle divisée, méthode que Ch. Volet a proposée en 1946 ([1]) et qu'il a déjà appliquée lors d'une détermination préliminaire de g au Pavillon de Breteuil ([2]).

Bénéficiant de l'expérience de cette première détermination et des progrès réalisés depuis dans le domaine de l'ultracinématographie ([3]), j'ai pu reprendre ces mesures et obtenir ainsi une diminution sensible des erreurs relatives.

Erreurs systématiques. — Certaines erreurs systématiques, difficiles à estimer par voie de calcul, ont, d'autre part, pu être réduites, notamment celle qui est due à l'influence de l'air résiduel dans l'enceinte où s'effectue la chute. D'après mes mesures, il semble que, dans la détermination de Ch. Volet, la correction due à l'air résiduel ait pu atteindre + 10 mgals.

Une autre erreur systématique peut provenir de la caractéristique des éclairs employés pour l'éclairage de la règle. Au début de mes expériences, j'ai utilisé, comme source d'éclairs, un tube à décharge rempli de krypton ([3]). La durée de l'éclair, telle qu'elle est habituellement définie, c'est-à-dire au niveau de la moitié de l'intensité maximum, était alors seulement de 0,2 μs. Une analyse plus approfondie de ces éclairs devait

cependant révéler que l'intensité et la durée de la traînée due à l'ionisation résiduelle du gaz étaient suffisantes pour provoquer de fortes dissymétries dans les images des traits de la règle. Ceci semble expliquer les anomalies que j'ai pu constater dans les valeurs de g lors des essais avec cette source d'éclairs.

Conditions expérimentales. — Les expériences définitives ont donc été effectuées en employant, non pas un tube à décharge, mais un éclateur à l'air libre. Les éclairs obtenus avec ce dispositif présentent une symétrie bien meilleure par rapport au temps et leur durée est un peu plus courte, tout en utilisant le même circuit de décharge et le même condensateur (0,01 μ F) que précédemment. La fréquence des éclairs était de 100 Hz pour une partie des expériences et de 125 Hz pour l'autre; elle était déterminée par comparaison avec la fréquence de 200 kHz de l'émetteur Droitwich, dont les corrections de fréquence sont communiquées par l'Observatoire de Greenwich. La dispersion maximum de la périodicité des éclairs était contrôlée pour chaque chute à l'aide d'un oscillographe; elle était toujours inférieure à 0,1 μs.

La pression de l'air résiduel dans l'enceinte était de l'ordre de 5.10^{-5} mm Hg en moyenne. D'après des estimations théoriques, cette pression devrait conduire, sur g, à une correction inférieure à 0,1 mgal.

La règle employée avait une longueur de 1 m; elle était en platine iridié à section en X et munie d'une division millimétrique soigneusement exécutée et étudiée. La moitié des expériences a été effectuée avec la règle dans l'orientation 0-100 cm et l'autre moitié avec la règle retournée. La stabilité du repère, par rapport auquel le mouvement de la règle était déterminé, était vérifiée au moyen d'un sismographe enregistreur.

L'interpolation des différentes positions des traits de la règle, sur les enregistrements photographiques obtenus, était effectuée visuellement à l'aide d'un microscope micrométrique conçu par Ch. Volet. La valeur de g a été calculée par la méthode des moindres carrés en utilisant pour chaque chute 43 ou 55 images suivant la fréquence des éclairs.

Résultat. — La valeur moyenne de g obtenue d'après 20 chutes, effectuées entre décembre 1957 et mai 1958, est : 980 927,7 mgals. Cette valeur est rapportée au lieu dit « Sèvres point A » dont les coordonnées sont : altitude, 65,93 m; latitude, 48°49′45″; longitude, 2°13′14″ (Est de Greenwich).

L'écart moyen quadratique d'une seule chute est de l'ordre de $+$ 1 mgal. L'erreur maximum du résultat est difficile à estimer, car elle semble dépendre surtout de l'influence combinée de certains facteurs expérimentaux, tels que la résolution de l'optique, la variation de la mise au point de la règle pendant la chute, la durée et la forme de l'éclair, l'appréciation visuelle de la position des traits, etc. Il paraît cependant raison-

nable de considérer que ce résultat est correct à mieux que 1 mgal. Des erreurs calculables, telles que celles de température et d'étalonnage de la règle ou de fréquence des éclairs, conduisent à des limites plus faibles.

Il semble que, d'après les meilleures déterminations actuellement connues, la valeur de g en notre station, dans le système de Potsdam, soit 980 940,8 mgals. Si l'on admet ce nombre, nos mesures indiqueraient que le système de Potsdam doit subir une correction de — 13,1 mgals.

(1) CH. VOLET, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 373.
(2) CH. VOLET, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 442.
(3) P. DEVAUX, A. THULIN et J. TROGNON, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2702.

(Bureau International des Poids et Mesures, Sèvres, Seine-et-Oise.)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la condition aux arêtes dans les problèmes de diffraction.* Note (*) de M. **PAUL POINCELOT**, présentée par M. Louis de Broglie.

M. Meinner (1) a montré que la présence d'une arête impose une condition supplémentaire aux problèmes de diffraction. Dans le cas de la diffraction d'ondes électromagnétiques par un solide parfaitement conducteur, la solution est unique si elle remplit cinq conditions :

1° satisfaire aux équations de Maxwell;

2° représenter le rayonnement secondaire de l'obstacle par une onde qui s'en éloigne;

3° entraîner, pour le champ électrique total, une composante tangentielle sur la surface nulle, à la fois en tout point de cette surface et le long de l'arête;

4° satisfaire à la condition à l'infini, désignée par Sommerfeld sous le nom : d' « Ausstrahlungsbedingung » ;

5° satisfaire à la condition aux arêtes. En ces points, la densité superficielle de courant devient infinie, ainsi que les champs. Ceux-ci doivent être de carré sommable, c'est-à-dire que la densité d'énergie doit demeurer finie; en outre, selon la condition 3°, la composante tangentielle du champ électrique total est nulle. M. Meixner en conclut que, dans le cas d'un écran infiniment mince, les champs, à la distance r de l'arête, doivent varier, au plus, comme $r^{-1/2}$, lorsque r tend vers zéro. J'ajoute qu'on doit trouver la même loi pour la densité superficielle de courant, en raison des équations de Maxwell. Dans le cas d'un dièdre, on trouve une loi différente, qui dépend de l'angle du dièdre.

M. Meixner et M. Andrejewski (2) donnent des exemples de solutions de problèmes d'électrostatique ou d'électromagnétisme qui, ne satisfaisant pas à la condition d'arête, doivent être rejetées.

M. Andrejewski vérifie la condition aux arêtes, théoriquement et expérimentalement, dans le cas d'un disque circulaire. Le calcul est fait en considérant le disque comme un ellipsoïde de révolution infiniment aplati; la solution est exprimée à l'aide de fonctions sphéroïdales (3).

Dans le cas de la diffraction acoustique, en l'absence de viscosité, on trouve des conditions analogues aux précédentes, qu'il est facile de transposer, en passant au problème purement scalaire. Au voisinage de l'arête, la pression demeure bornée, tandis que la vitesse du fluide devient infinie.

Le caractère infini de la densité de courant le long de l'arête explique une expérience ancienne de Gouy, citée par Bouasse (4). A l'aide d'une lentille, on forme l'image d'un objet métallique sur un écran; on intercepte, à l'aide d'un écran opaque, qu'on place entre l'objet et la lentille, tous les rayons de l'optique géométrique; on voit l'image lumineuse du bord de l'objet se dessiner, en fond noir, sur l'écran. Cette exception au principe d'Huyghens-Fresnel s'explique par les considérations précédentes : les deux arêtes de l'objet rayonnent, sur chacune de ses faces, et chacune d'elles forme à travers la lentille une image réelle, le rayonnement ayant lieu dans tous les azimuts, même en dehors de la direction des rayons de l'optique géométrique.

(*) Séance du 9 juin 1958.

(1) J. MEIXNER, *Ann. Physik*, 6, 1949, p. 2-9.

(2) W. ANDREJEWSKI, *Die Beugung elektromagnetischer Wellen an der leitenden Kreisscheibe und an der kreisförmigen Öffnung im leitenden ebenen Schirm*, *Thèse*, Aix-la-Chapelle, 8 février 1952.

(3) L. ROBIN, *Fonctions sphériques de Legendre et fonctions sphéroïdales*, III (sous presse).

(4) H. BOUASSE et Z. CARRIÈRE, *Diffraction*, 1923, p. 306-307.

ÉLECTROSTATIQUE. — *Calcul de la force électrostatique tendant à soulever une sphère conductrice posée sur un plan conducteur.* Note (*) de M. **André Boulloud**, transmise par M. Louis Néel.

Solution du problème électrostatique d'une sphère conductrice posée sur un plan conducteur et influencée par un plan conducteur parallèle infiniment éloigné. Calcul de la charge électrique développée par influence sur la sphère, du champ électrique au sommet de la sphère et devant celle-ci et de la force électrostatique tendant à soulever la sphère.

Le problème électrostatique d'une sphère conductrice S posée sur un plan conducteur π et soumise à l'influence d'un plan conducteur parallèle éloigné (*fig.* 1) ne semble pas avoir été déjà traité.

Il est équivalent à celui du conducteur formé de deux sphères identiques S

et S′ tangentes l'une à l'autre en O, maintenues au potentiel du sol et soumises à l'influence de deux charges électriques ponctuelles $+Q$ et $-Q$ symétriquement situées sur la ligne des centres Ox à la distance infinie D de O (*fig.* 2).

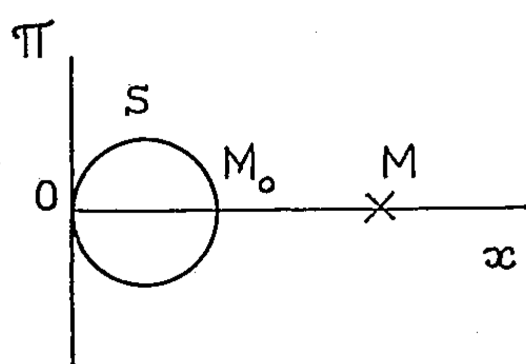


Fig. 1.

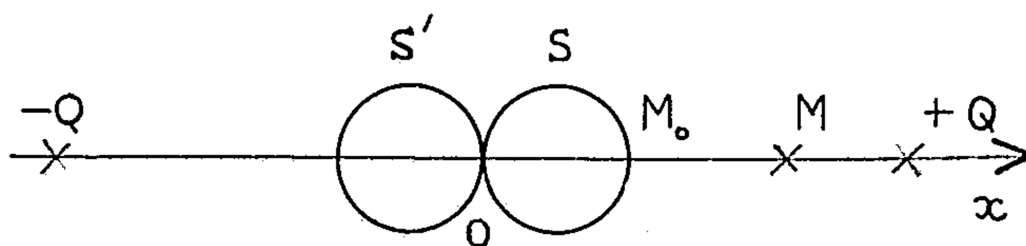


Fig. 2.

Une inversion de centre O ([1]) et de puissance R^2 (R étant le rayon de la sphère) permet de ramener le problème à celui de deux plans parallèles P et P′ symétriques par rapport à O, maintenus tous deux au potentiel du sol et influencés par un dipôle situé en O, orienté suivant Ox et de moment $2ql = ER^3$ tel que $q = -QR/D$ et $l = R^2/D$, E étant le champ électrique uniforme d'intensité $-2Q/D^2$ qui existe devant le plan π en l'absence de la sphère.

Les images de ce dipôle dans les plans P et P′ sont des suites infinies de dipôles identiques, tous orientés de même manière et situés sur Ox aux points d'abscisse $\pm nR$, n étant égal à la suite des entiers successifs (*fig.* 3). Les sources du champ E ont pour image dans le conducteur formé par S et S′ les

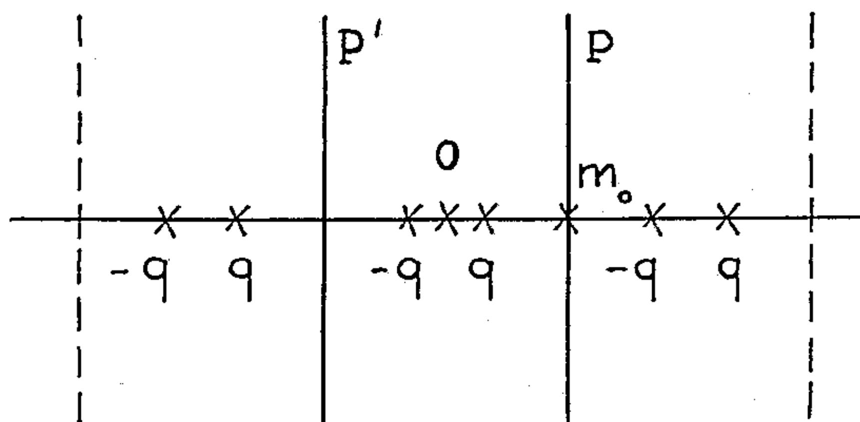


Fig. 3.

transformés de ces dipôles dans l'inversion c'est-à-dire les suites infinies de charges ponctuelles $-qR/(nR+l)$ situées sur Ox aux points d'abscisse $R^2/(nR+l)$ par rapport à O et $qR/(nR-l)$ situées sur Ox aux points d'abscisse $R^2/(nR-l)$ par rapport à O, n étant égal à la suite des entiers successifs, positifs pour les images contenues dans S, négatifs pour les images contenues dans S′.

Charge électrique portée par la sphère. — La charge électrique totale développée par influence sur la sphère S est égale à la somme algébrique des

charges images qu'elle contient, soit

$$\sum_{n=1}^{n\infty} q\mathrm{R}\left(\frac{1}{n\mathrm{R}-l}-\frac{1}{n\mathrm{R}+l}\right)$$

ou, comme l est infiniment petit

$$\frac{2ql}{\mathrm{R}}\sum_{n=1}^{n\infty}\frac{1}{n^2}=\mathrm{ER}^2\sum_{n=1}^{n\infty}\frac{1}{n^2}=\frac{\pi^2}{6}\mathrm{ER}^2=1,644\,934\,\mathrm{ER}^2.$$

Champ électrique au sommet de la sphère. — Le sommet M_0 de la sphère S a pour transformé dans l'inversion le point m_0 du plan P (*fig.* 3). Le champ électrique en m_0 est créé par le dipôle situé en O et par ses images dans les plans P et P'. Il a pour intensité

$$\sum_{n=1}^{n\infty} 2\frac{4ql}{\mathrm{R}^3\left(n-\frac{1}{2}\right)^3}=\sum_{n=1}^{n\infty}\frac{4\mathrm{E}}{\left(n-\frac{1}{2}\right)^3}.$$

D'après les propriétés de l'inversion, les densités superficielles de charge aux points M_0 et m_0 transformés l'un de l'autre sont ici dans le rapport $-1/8$ et, compte tenu de l'orientation du champ électrique aux points M_0 et m_0, le rapport des intensités du champ en ces deux points est $1/8$. L'intensité du champ électrique au sommet de la sphère est donc

$$\frac{1}{2}\mathrm{E}\sum_{n=1}^{n\infty}\frac{1}{\left(n-\frac{1}{2}\right)^3}=4\mathrm{E}\sum_{n=1}^{n\infty}\frac{1}{(2n-1)^3}$$

Au facteur 4E près, cette dernière série vaut

$$\sum_{n=1}^{n\infty}\frac{1}{(2n-1)^3}=\sum_{n=1}^{n\infty}\frac{1}{n^3}-\sum_{n=1}^{n\infty}\frac{1}{8n^3}=\frac{7}{8}\sum_{n=1}^{n\infty}\frac{1}{n^3}$$

et l'intensité du champ en M_0 est

$$\frac{7}{2}\mathrm{E}\sum_{n=1}^{n\infty}\frac{1}{n^3}=4,212\,199\,\mathrm{E}.$$

Champ électrique en un point de l'axe Ox. — Pour calculer le champ électrique E_M en un point M de l'axe Ox d'abcisse x par rapport à O, il faut ajouter au champ E la somme des champs créés par l'ensemble des charges images contenues dans S et S'. Après réduction, remplacement de $2ql$ par ER^3 et en remarquant que l est infiniment petit,

$$\mathrm{E}_M=\mathrm{E}\left[1+\sum_{n=1}^{n\infty}8\left(\frac{x}{\mathrm{R}}\right)n\frac{\left(\frac{x}{\mathrm{R}}\right)^2n^2+1}{\left[\left(\frac{x}{\mathrm{R}}\right)^2n^2-1\right]^3}\right].$$

Le calcul numérique doit être effectué pour chaque valeur particulière du rapport x/R. Le terme général décroissant uniformément quand n augmente, le reste de la série arrêtée au terme n_0 est compris entre

$$\int_{n=n_0}^{n\infty} 8\frac{x}{R}n\frac{\left(\frac{x}{R}\right)^2 n^2+1}{\left[\left(\frac{x}{R}\right)^2 n^2-1\right]^3}dn = 4\frac{x}{R}\frac{n_0^2}{\left[\left(\frac{x}{R}\right)^2 n_0^2-1\right]^2}$$

et la même expression dans laquelle n_0 est remplacé par n_0+1. On trouvera dans le tableau les valeurs numériques à $\pm 0,001$ près de E_M/E pour diverses valeurs de x/R.

$\frac{x}{R}$	2	$\frac{5}{2}$	3	4	5	6	7	8	9	10
$\frac{E_M}{E}$	4,207	2,119	1,533	1,188	1,089	1,049	1,030	1,020	1,014	1,010

Force électrostatique tendant à soulever la sphère. — Pour la calculer, il faut additionner algébriquement les forces exercées sur chacune des charges images contenues dans la sphère S par le champ E d'une part, par l'ensemble des charges images contenues dans la sphère S' d'autre part.

Après réduction, remplacement de $2ql$ par ER^3 et en remarquant que l est infiniment petit, la force totale a pour expression

$$E^2R^2\sum_{n=1}^{n\infty}\frac{1}{n}+\sum_{n=1}^{n\infty}\sum_{n'=1}^{n'\infty}\left[\frac{1}{(n+n')^2}-\frac{6nn'}{(n+n')^4}\right].$$

En groupant les termes tels que $n+n'=m$, la double série se réduit à

$$\sum_{m=1}^{m\infty}-\frac{m-1}{m^3}$$

et l'expression de la force à

$$E^2R^2\sum_{n=1}^{n\infty}\frac{1}{n^3}=1,202\,057\,E^2R^2.$$

(*) Séance du 9 juin 1958.

(1) E. DURAND, *Électrostatique et Magnétostatique*, Masson, Paris 1953, p. 107.

(*Laboratoire de Hautes Tensions*, 1, *place Aristide-Briand*, *Bellevue*, *Seine-et-Oise*.)

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE. — *Les films d'ombrage au carbone employés en microscopie électronique.* Note (*) de Mme **Agnès Oberlin** et M. **Cyril Tchoubar**, présentée par M. Georges Chaudron.

Une nouvelle technique d'ombrage utilisée en microscopie électronique a été mise au point. La recherche d'un film d'ombrage à granulation minimum a conduit au choix du carbone. Celui-ci, déjà employé comme membrane support et matériel de répliques directes, a été étudié, comparativement à certains métaux, en diffraction et microscopie électronique. Les préparations ombrées montrent des détails jusqu'à 10 Å.

La technique d'ombrage mise au point pour la première fois par R. C. Williams et R. W. G. Wyckoff (1) a été étudiée par la suite par de nombreux auteurs qui l'ont développée. Le problème à résoudre était l'obtention d'un film d'ombrage suffisamment contrasté et de granulation minimum pour ne pas abaisser le pouvoir séparateur du microscope électronique (2). Les modifications apportées à la méthode ont jusqu'à présent porté, soit sur le changement de métal utilisé pour l'ombrage (3), (4), (5), soit sur des modifications d'appareillage (3), (4) et dans tous les cas les auteurs ont tenté de réduire la granulation du film. Les résultats les meilleurs ont été obtenus en évaporant des métaux à forte chaleur de sublimation avec un vide aussi poussé que possible et en employant un collimateur (4). Cependant, bien qu'atténuée, la granulation subsiste et tend à s'accentuer lorsque la préparation est placée sous le faisceau d'électrons.

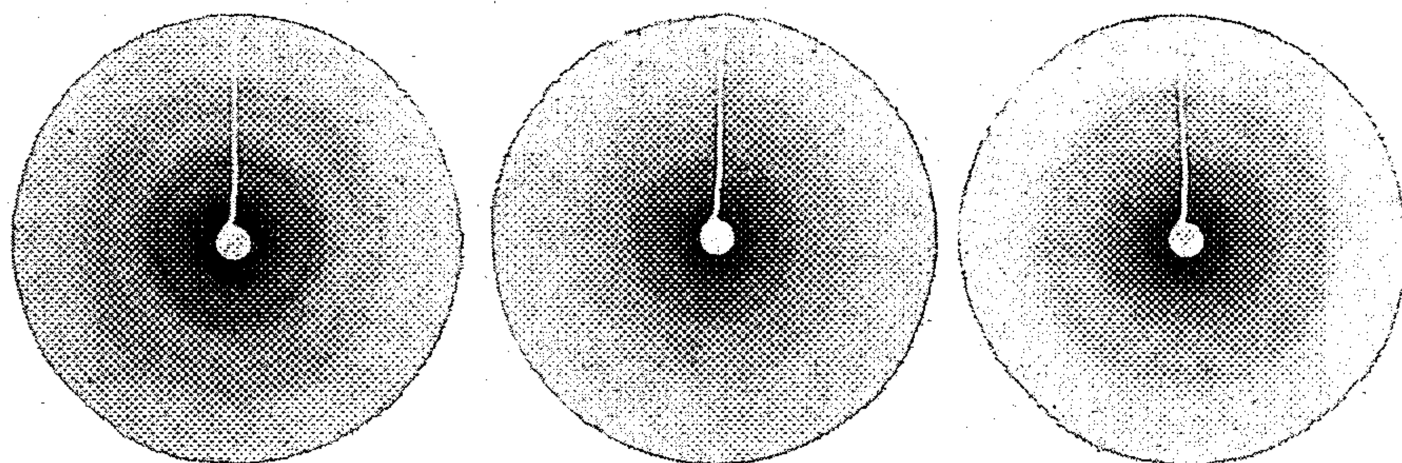
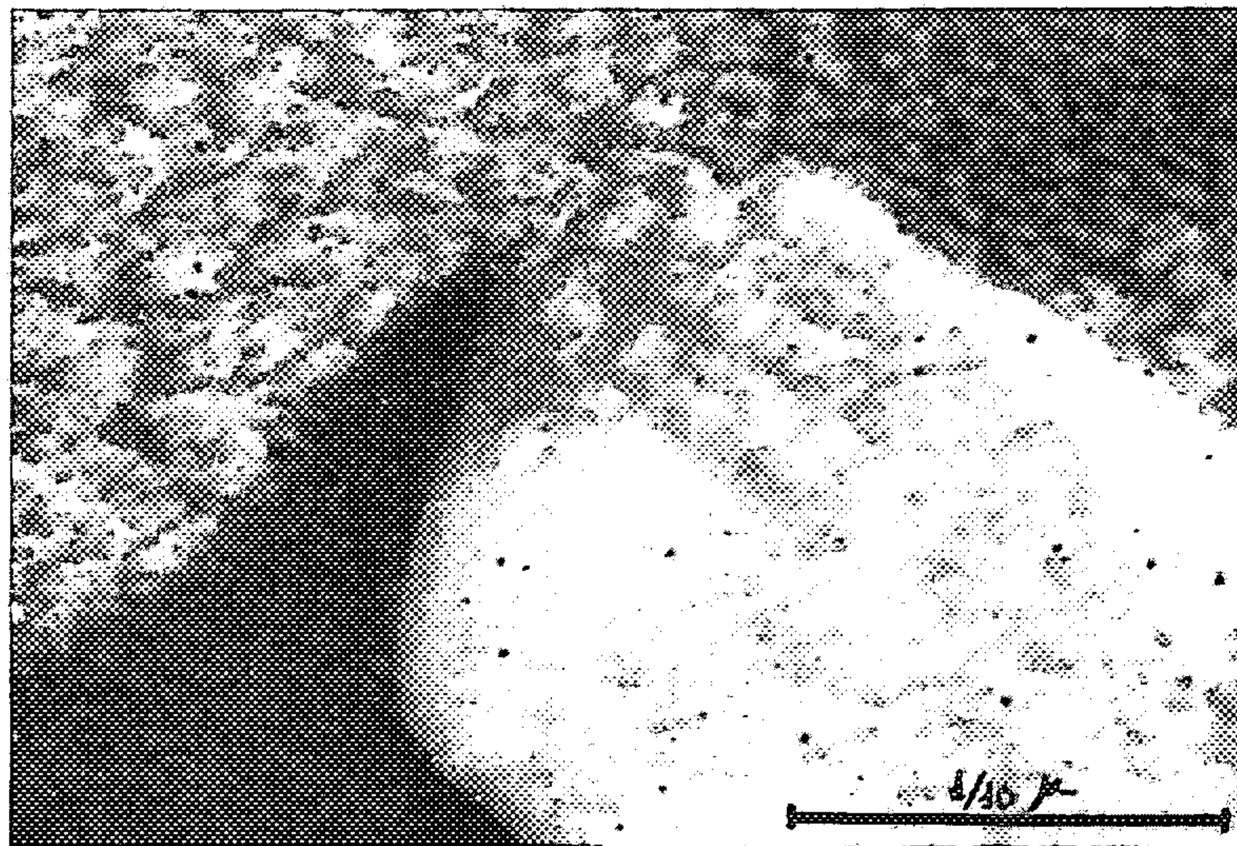


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

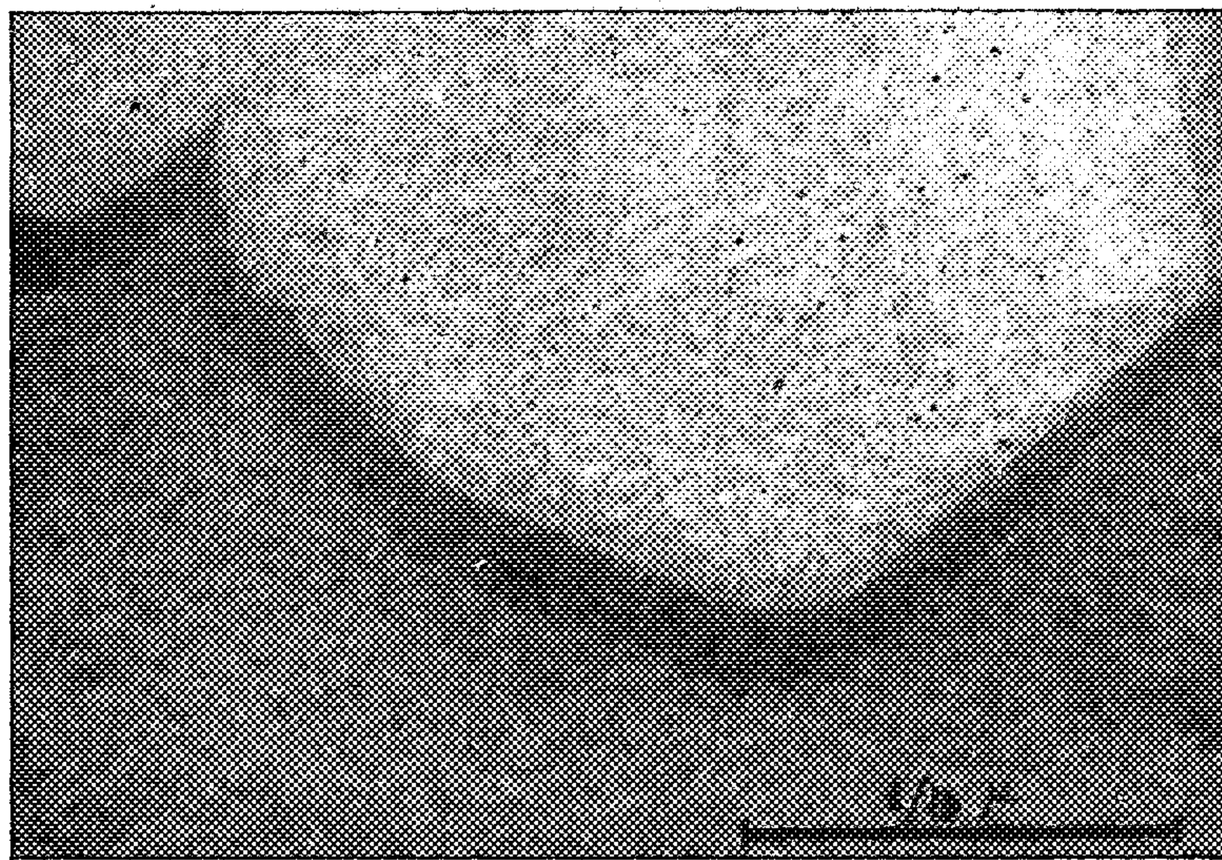
Clichés 1, 2 et 3. — Diagrammes de diffraction électronique des films de cuivre (cl. 1), de chrome (cl. 2) et de carbone (cl. 3).

Le degré de granulation finale d'un ombrage ne dépend que de la facilité de recristallisation du film évaporé. C'est ce que montrent les diagrammes Debye-Scherrer de diffraction électronique des films d'ombrage : en effet, plus la granulation est forte, plus les anneaux sont fins et nets (c'est le cas du cuivre : cliché 1) ; inversement, pour une granulation fine ils seront larges et flous (cas du chrome : cliché 2).

La meilleure solution consiste donc à fabriquer un film continu pratiquement amorphe, ce qui permet de prévoir qu'un métal sera toujours inutilisable. Cette raison nous a fait choisir le carbone dont on sait que les



Cliché 4. — Particule de kaolinite ombrée au chrome.

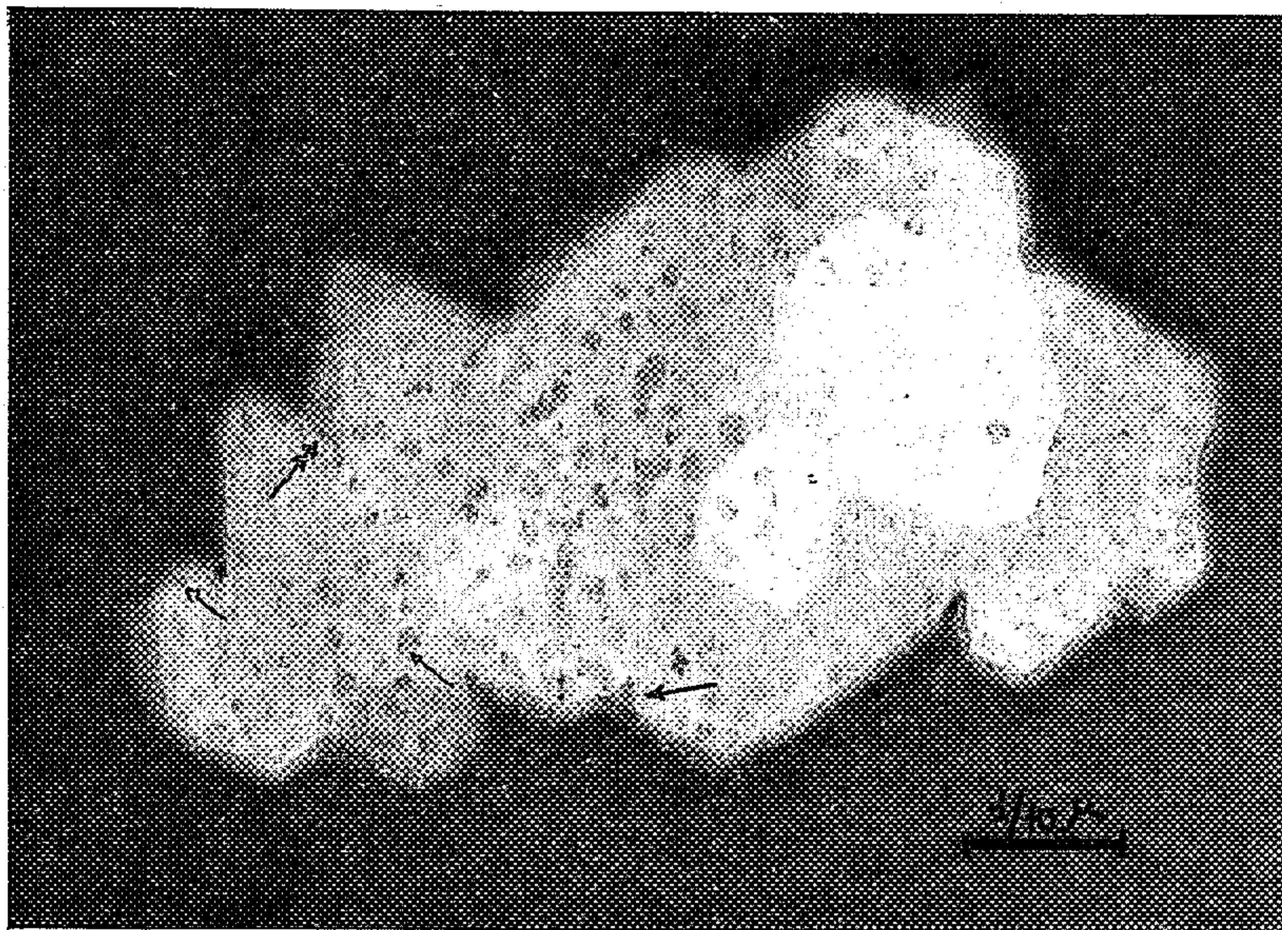


Cliché 5. — Particule de kaolinite ombrée au carbone.

films évaporés sous vide ont les propriétés requises. Le cliché 3 montre le diagramme de diffraction électronique d'un tel film. En comparant ce cliché aux deux précédents, on constate que les anneaux du carbone sont très flous.

La granulation est donc très faible comparativement à celle des autres matériaux d'évaporation. Ceci explique que le carbone soit le matériel le plus souvent utilisé dans les diverses techniques de répliques ([6]), ([7]).

Des préparations de kaolinite, ombrées au carbone, ont été comparées à des préparations identiques ombrées au chrome dans les meilleures conditions. Cet aspect est donné par les clichés 4 et 5 : le premier correspond à l'ombrage au chrome; le second à l'ombrage au carbone. Il est facile de voir que, dans le deuxième cas, la granulation est pratiquement absente et que le contraste est suffisant pour renforcer les détails dans les particules.



Cliché 6. — Figures de corrosion à la surface d'une particule de kaolinite ombrée au carbone.

De plus, cette absence de grain permet de mettre en évidence des détails très fins sur la surface d'une particule. Le cliché 6 montre que l'ombrage au carbone permet de voir la forme et la dimension des figures de corrosion réparties sur la surface d'une plaquette mince de kaolinite. Il est possible de discerner aux forts grossissements la forme triangulaire des trous (flèches simples) et ceci jusqu'à des dimensions de 30 Å. La fente marquée d'une double flèche présente une encoche d'environ 10 Å très visible aux forts grossissements. Un film d'ombrage dont la dimension des grains serait de 100 à 150 Å, comme c'est le cas pour le chrome, masquerait ces détails en totalité.

L'emploi de l'ombrage au carbone permet donc d'observer avec un bon contraste des préparations particulièrement minces et transparentes aux électrons. D'autre part, cette méthode permet de profiter au maximum du pouvoir séparateur du microscope électronique.

(*) Séance du 9 juin 1958.

(1) R. C. WILLIAMS et R. W. G. WYCKOFF, *J. Appl. Phys.*, 15, 1944, p. 712; 17, 1946, p. 23.

(2) C. J. CALBICK, *Bell Syst. Tech. J.*, octobre 1951, p. 798.

(3) L. O. OLSON, C. S. SMITH et E. C. CRITTENDEN, *J. Appl. Phys.*, 16, 1945, p. 425.

(4) TADATOSI HIBI, *J. Appl. Phys.*, 23, 1952, p. 957.

(5) R. C. WILLIAMS et R. C. BACKUS, *J. Appl. Phys.*, 20, 1949, p. 98.

(6) D. E. BRADLEY, *Brit. J. Appl. Phys.*, 5, 1954, p. 97; *J. Appl. Phys.*, 27, 1956, p. 1399.

(7) PITSCH, HENRY et PLATEAU, *Métaux*, 32, 1957, p. 378.

(Laboratoire de Minéralogie de la Sorbonne.)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectres d'absorption infrarouge des chromates métalliques et des halogénochromates alcalins.* Note de Mme **THÉRÈSE DUPUIS**, présentée par M. Louis Hackspill.

L'étude des spectres moléculaires des halogénochromates peut se rattacher à celle des spectres d'autres composés du chrome hexavalent. Nous avons examiné les vibrations fondamentales des groupements CrO_4, CrO_3F, CrO_3Cl, Cr_2O_7 et CrO_3. Cette étude met en évidence une étroite parenté entre les spectres des halogénochromates et ceux des bichromates métalliques et de l'anhydride chromique.

1. *Chromates métalliques.* — En raison des divergences d'interprétation rencontrées au sujet des spectres moléculaires des chromates, nous commencerons par examiner les vibrations fondamentales du groupement CrO_4. Si l'on attribue à ce groupement isolé une structure tétraédrique régulière, il doit présenter quatre vibrations fondamentales : ν_4 et ν_3 triplement dégénérées, ν_2 doublement dégénérée et ν_1 simple. Les deux premières seulement sont actives en absorption. D'après les spectres de diffusion, un doute subsiste sur l'attribution des deux vibrations de déformation. On aurait ν_4 vers 508 cm^{-1} et ν_2 vers 483 cm^{-1} (1), (2) ou encore vers 377 cm^{-1}. D'autre part, Duval et Lecomte (3) avaient déjà signalé, pour les bandes de déformation des chromates de plomb et de baryum, un désaccord avec les spectres Raman. Ils attribuaient les trois bandes trouvées entre 377 cm^{-1} et 422 cm^{-1} à la vibration triplement dégénérée ν_4.

Nous avons pu confirmer les résultats précédents en enregistrant les spectres d'absorption infrarouge des chromates de potassium, sodium, ammonium, argent, calcium et magnésium à l'aide d'un spectrographe à double faisceau équipé d'un prisme en bromure de césium. A l'exception des sels de sodium et de magnésium, tous ces chromates sont anhydres. La vibration de déformation triplement dégénérée du groupement CrO_4 apparaît sous forme d'une bande assez forte entre 375 cm^{-1} et 420 cm^{-1} avec quelquefois trois maxima. Dans le cas du chromate de potassium, on observe

deux maxima à 375 cm^{-1} et 400 cm^{-1} probablement par suite de couplages entre les molécules de la maille. De même, la vibration ν_2, interdite en absorption apparaît dans le cas des sels de K, Na, Ca et Mg à 350 cm^{-1} sous forme d'une bande moyenne.

On peut résumer l'attribution des vibrations fondamentales des chromates *anhydres* de la manière suivante :

Attribution.	ν_2.	ν_4.	ν_1.	ν_3.
Nombres d'onde en cm^{-1}............	350 (m)	390 (aF)	855 (f)	885 (TF)

Des spectres de diffusion enregistrés tout récemment ont fourni des nombres en bon accord avec les nôtres pour les fréquences ν_2 et ν_4 [4]. Les spectres des chromates *hydratés* que nous avons étudiés présentent un certain nombre de bandes supplémentaires : le chromate de sodium possède à 670 et à 520 cm^{-1} des bandes fortes. Après déshydratation, la bande de 670 cm^{-1} disparaît et la bande très large à 520 cm^{-1} est remplacée par une bande moyenne à 460 cm^{-1} [5].

2. *Halogénochromates alcalins*. — Les halogénochromates sont des complexes du chrome hexavalent de formule générale [CrO_3X] Me. Nous avons préparé les chlorochromates de Na, NH_4, K et Cs et les fluochromates de NH_4 et K. Pour un même halogène, les spectres sont identiques d'un alcalin à l'autre et présentent six bandes d'absorption plus ou moins intenses. Dans le tableau suivant, ces bandes sont comparées à celles des bichromates et de l'oxyde CrO_3.

					ν_2.		ν_4.							ν_1.	ν_3.		
CrO_4^{--}...					350		390							855	885		
CrO_3F^-..	260			340					460		620					910	946
CrO_3Cl^-.		290	310			360		440								910	946
$Cr_2O_7^{--}$...						365-375				550-60		760	800		885	910	946
CrO_3.....									472							910	946

Si l'on fait dériver le groupement CrO_3X du groupement CrO_4, on peut admettre que cet ensemble possède un axe de symétrie ternaire perpendiculaire au plan des atomes d'oxygène (symétrie C_{3v}). Dans ce cas, le spectre doit présenter en tout six bandes fondamentales distinctes, toutes actives en absorption et qu'on peut déduire des quatre vibrations fondamentales de CrO_4. Si, dans la molécule CrO_3X, nous considérons d'une part le groupement CrO_3, d'autre part l'atome d'halogène, nous pouvons distinguer parmi les six vibrations attendues celles qui se rapportent plus spécialement aux mouvements de CrO_3.

Tous les complexes étudiés présentent une bande très forte à 946 cm^{-1} et une bande moyenne à 910 cm^{-1}. On retrouve ces deux bandes dans les spectres de l'anhydride CrO_3 et des bichromates. D'après le spectre de diffusion de Cr_2O_7, ces bandes ont été attribuées à la vibration de valence double dégénérée (946 cm^{-1}) et à la vibration de valence symétrique (910 cm^{-1}) du grou-

pement CrO_3 comme nous le verrons plus loin [4]. Ces deux bandes peuvent se déduire respectivement des deux vibrations ν_3 et ν_1 des chromates.

Il est plus difficile d'interpréter les quatre bandes observées à des fréquences plus basses. Les deux vibrations correspondant à la déformation de CrO_3, l'une double dégénérée, l'autre totalement symétrique et polarisée sont situées à 365 et 375 cm^{-1} d'après le spectre de Cr_2O_7. Elles peuvent se déduire des deux vibrations ν_2 et ν_4 des chromates. ν_2 passerait de 350 cm^{-1} pour CrO_4 à 340 cm^{-1} pour CrO_3F et 290-310 cm^{-1} pour CrO_3Cl et la vibration de déformation symétrique de CrO_3 passerait de 460 cm^{-1} pour CrO_3F à 360 cm^{-1} pour CrO_3Cl. Comme ces vibrations concernent les mouvements des atomes de la pyramide CrO_3, on peut penser que leurs fréquences subissent des déplacements moins importants en fonction de l'halogène. Au contraire, les deux dernières intéressent la molécule entière : la bande très forte qui passe de 620 cm^{-1} pour CrO_3F à 440 cm^{-1} pour CrO_3Cl pourrait représenter la vibration de déformation double dégénérée de l'ensemble CrO_3—X et la vibration de valence correspondant à l'oscillation de l'halogène par rapport au groupement CrO_3 se placerait à 260 cm^{-1} pour CrO_3F. En passant du fluor au chlore, cette bande doit subir un déplacement vers de plus basses fréquences et devient inobservable en absorption.

C'est pourquoi nous avons essayé de rapprocher ces spectres de ceux des bichromates étudiés en diffusion et en absorption. En accord avec les spectres de rayons X [6], qui permettent de représenter Cr_2O_7 comme un assemblage de deux tétraèdres CrO_4 ayant un atome d'oxygène en commun, Stammreich [4] considère la molécule de bichromate comme formée de trois masses (CrO_3)—O—(CrO_3). Parmi les six bandes observées en diffusion, il identifie entre autres les vibrations internes de CrO_3 de la manière suivante :

Valence dégénérée de CrO_3 (E)................................	946 cm^{-1}
Valence symétrique, polarisée, très forte (A_1)......................	904 cm^{-1}
Déformation dégénérée et symétrique (E) et (A_1)..................	365 cm^{-1}

Les autres bandes observées se rapporteraient aux mouvements relatifs des trois groupements envisagés. Il est frappant de constater que parmi les nombreuses bandes relevées sur le spectre d'absorption des bichromates, les deux régions d'absorption de 910 et 946 cm^{-1} sont communes aux spectres de divers composés contenant tous l'édifice CrO_3.

En conclusion, les résultats fournis par les spectres d'absorption infrarouge des halogénochromates que nous avons pu préparer, indiquent dans les deux cas une structure pyramidale pour l'ion CrO_3X, alors que les études de structure par rayons X laissaient supposer une structure tétraédrique presque régulière pour l'ion CrO_3F [7] et une structure pyramidale pour l'ion CrO_3Cl [8].

(1) H. NISI, *Jap. J. Phys.*, 5, 1929, p. 119-137.
(2) C. VENKATESWARAN, *Proc. Indian Acad. Sci.*, 7, 1938, p. 144.

([3]) C. DUVAL et J. LECOMTE, *Comptes rendus*, 239, 1954, p 249.
([4]) H. STAMMREICH, Communication personnelle.
([5]) Mme M. VILTANGE, Communication personnelle.
([6]) G. A. BARCLAY, E. G. COX et H. LYNTON, *Chem. and Ind. G. B.*, 11, 1956, p. 178-179.
([7]) J. KETELAAR et E. WEGERIF, *Rec. trav. chim.*, 57, 1938, p. 1269-1275.
([8]) L. HELMHOLZ et W. FOSTER, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 4971-4974.

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *L'énergie dipolaire. Application à l'énergie magnétostatique de* Fe_2O_3-α. Note (*) de M. **FÉLIX BERTAUT**, transmise par M. Louis Néel.

L'énergie dipolaire ne peut expliquer ni le faible ferromagnétisme superposé à l'antiferromagnétisme, ni l'anisotropie magnétique de Fe_2O_3-α.

L'énergie dipolaire par maille unité est donnée par (1) ([1]) ou par l'expression équivalente (2) ([2])

$$W = 2\pi V^{-1} \sum_h |\mathbf{h}.\mathbf{D}(\mathbf{h})|^2 \frac{\varphi^2(\mathbf{h})}{|\mathbf{h}|^2} - \frac{2\pi}{3} p(0) \sum_j \mathbf{s}_j^2, \tag{1}$$

$$W = \frac{2\pi}{3} V^{-1} \sum_h [3|\mathbf{h}.\mathbf{D}(\mathbf{h})|^2 - |\mathbf{h}|^2 |\mathbf{D}(\mathbf{h})|^2] \frac{\varphi^2(\mathbf{h})}{|\mathbf{h}|^2} - \frac{2\pi}{3} V\mathbf{P}^2. \tag{2}$$

Ici V est le volume de la maille, $\mathbf{h}$ un vecteur de l'espace réciproque, $\mathbf{D}(\mathbf{h})$ le facteur de structure dipolaire (3), $\mathbf{P}$ la polarisation de Lorentz (4). Les $\mathbf{s}_j$ sont les moments électriques ou magnétiques localisés aux points $\mathbf{r}_j$. Les sommes sur j sont effectuées dans la maille, celles sur h dans tout l'espace réciproque. $\varphi(\mathbf{h})$ est la transformée de Fourier d'une fonction $f(\mathbf{r})$, arbitraire par ailleurs, mais sphérosymétrique, normalisée et identiquement nulle à l'extérieur d'une sphère d'un diamètre égal à 2R. 2R est inférieur ou égal à la plus petite distance interatomique entre atomes, porteurs de moments [*cf.* ([3])]. $p(0)$ est donné par (5).

$$\mathbf{D}(\mathbf{h}) = \sum_j \mathbf{s}_j \exp(2\pi i \mathbf{h}.\mathbf{r}_j); \tag{3}$$

$$\mathbf{P} = V^{-1} \sum_j \mathbf{s}_j; \tag{4}$$

$$p(0) = \int_0^R f^2(\mathbf{r})\, dv(\mathbf{r}) = \int_0^\infty \varphi^2(\mathbf{h})\, dv(\mathbf{h}). \tag{5}$$

Si l'on utilisait pour $f(\mathbf{r})$ une fonction gaussienne, $\varphi^2(\mathbf{h})$ serait aussi une fonction exponentielle de la forme (6). Mais alors, à cause de l'empiétement des charges [*cf.* ([3])], il faudra ajouter à (2) un terme correctif W_{corr} (7) qui représente une sommation dans l'espace direct. Dans (7) w_{ij} est l'énergie

d'interaction de deux dipoles à la distance $\mathbf{r}_{ij}=\mathbf{r}_j-\mathbf{r}_i$. Le paramètre arbitraire K joue le même rôle que dans la théorie des potentiels de Ewald [3], [4].

$$\varphi^2(\mathbf{h})=\exp\left(-\frac{\pi\mathbf{h}^2}{K^2}\right) \tag{6}$$

$$W_{\text{corr}}=\frac{4}{3\sqrt{\pi}}\sum_{i,j}w_{ij}\int_{\sqrt{\pi}K r_{ij}}^{\infty}\lambda^4\exp-\lambda^2\,d\lambda. \tag{7}$$

Dans un réseau cubique, W (2) se réduit au terme de Lorentz [on voit aisément que le crochet dans le premier terme de (2) est alors identiquement nul pour un ensemble de vecteurs $\mathbf{h}$ équivalents].

Applications. — Les moments $S_j (j=1, 2, 3, 4)$ dans Fe_2O_3-α sont localisés aux points ($\bar{u}\bar{u}\bar{u}$; uuu; $(1/2)-u$, $(1/2)-u$, $(1/2)-u$; $(1/2)+u$, $(1/2)+u$, $(1/2)+u$; $u=0,105$) de la maille rhomboédrique ($a=5,4243$ Å, $\alpha=55^\circ 17,5'$). Le facteur de structure dipolaire est

$$\begin{cases} \mathbf{D}(\mathbf{h})=\mathbf{l}_4\cos 2\pi L u - i\mathbf{l}_2\sin 2\pi L u & \text{si } L=h+k+l \text{ pair,}\\ \mathbf{D}(\mathbf{h})=\mathbf{l}_3\cos 2\pi L u - i\mathbf{l}_1\sin 2\pi L u & \text{si } L= \text{ impair;}\end{cases} \tag{8}$$

où les abréviations (9) ont été utilisées.

$$\begin{cases} \mathbf{l}_1=\mathbf{s}_1-\mathbf{s}_2-\mathbf{s}_3+\mathbf{s}_4; & \mathbf{l}_2=\mathbf{s}_1-\mathbf{s}_2+\mathbf{s}_3-\mathbf{s}_4;\\ \mathbf{l}_3=\mathbf{s}_1+\mathbf{s}_2-\mathbf{s}_3-\mathbf{s}_4; & \mathbf{l}_4=\mathbf{s}_1+\mathbf{s}_2+\mathbf{s}_3+\mathbf{s}_4.\end{cases} \tag{9}$$

$\mathbf{l}_4$ est le moment magnétique total de la maille.

En première approximation, la partie magnétique de l'énergie libre, $\Phi(\mathbf{l}_j)$ sera une forme quadratique en $\mathbf{l}_j$ telle que (10).

$$\Phi(\mathbf{l}_j)=\sum a_j\mathbf{l}_j^2+\sum_{j\neq k}a_{jK}\mathbf{l}_j\mathbf{l}_K. \tag{10}$$

L'existence d'un moment magnétique $\mathbf{l}_4$ différant de zéro est liée à l'existence de termes mixtes en $\alpha_{4K}\mathbf{l}_4\mathbf{l}_K$ [*cf.* [5]]. (En effet $\partial\Phi/\partial l_4=0$ entraînerait $\mathbf{l}_4=0$ si $\alpha_{4K}=0$). Or l'examen des équations (1), (2), (8) et (9) montre que l'énergie dipolaire W ne peut contribuer qu'à des termes carrés l_j^2; en conséquence, elle ne peut expliquer le faible ferromagnétisme de Fe_2O_3-α superposé à l'antiferromagnétisme [*cf.* [6], [7]].

L'énergie dipolaire W(2) par maille unité Fe_2O_3-α peut finalement se mettre sous la forme (11) où les symboles $\parallel$ et $\perp$ indiquent des composantes parallèles et perpendiculaires à l'axe ternaire. Les valeurs numériques des constantes (12) sans dimensions c_j, ont été calculées à l'aide de (2), en utilisant les 30 premiers termes de la série et plusieurs formes pour $f(\mathbf{r})$ et $\varphi(\mathbf{h})$ [dont (6)]

$$W=\pi V^{-1}\sum_{j=1}^{4}c_j\left(l_{j\parallel}^2-\frac{1}{2}l_{j\perp}^2\right)-\frac{2\pi}{3}V^{-1}l_4^2, \tag{11}$$

$$\begin{cases} c_1=+0,505\pm0,010; & c_2=0,006\pm0,004; & c_3=-0,472\pm0,005;\\ c_4=-0,371\pm0,015; & \pi V^{-1}=0,031\,257.10^{24}\ \text{cm}^{-3}. \end{cases} \tag{12}$$

L'arrangement de spins prévu par Néel [*cf.* ([8]), ([9])] et vérifié aux neutrons par Shull et al. ([10]) est tel que $\mathbf{s}_1 = -\mathbf{s}_2 = -\mathbf{s}_3 = \mathbf{s}_4$ de sorte que $\mathbf{l}_2 = \mathbf{l}_3 = \mathbf{l}_4 = 0$ et $\mathbf{l}_1 = 4\mathbf{s}_1 = 20$ magnétons de Bohr. W(11) se réduit alors à (13) ou encore à (14) où l'énergie est rapportée à une molécule de Fe_2O_3-α.

$$\text{(13)} \qquad W(l_1) = \pi V^{-1} c_1 \left(l^2_{1\parallel} - \frac{1}{2} l^2_{1\perp} \right),$$

$$\text{(14)} \qquad W(l_1) \text{ (par mol. } Fe_2O_3) = 1{,}64 . 10^8 \left(\cos^2 \vartheta - \frac{1}{2} \sin^2 \vartheta \right) \text{ erg.}$$

Or, l'énergie d'anisotropie déterminée expérimentalement ([11]) est de $23{,}7 . 10^8$ ergs, soit au moins 15 fois supérieure à $W(l_1)$ (14).

Si l'énergie dipolaire ne peut expliquer l'anisotropie magnétique en grandeur, la forme de l'équation (13) reste intéressante. Elle montre en effet que les énergies d'anisotropies $W_{\parallel}$ et $W_{\perp}$ attachées aux arrangements de spins parallèles et perpendiculaires à l'axe ternaire sont de signes opposés.

Une partie du calcul numérique a été effectuée par M. Gérard Bassi.

(*) Séance du 9 juin 1958.

(1) E. F. BERTAUT, *Phys. Rev.* 91, 1953, p. 414.

(2) La démonstration de (2) et (7) a été donnée par l'auteur dans le rapport technique n° 19, Physics Dept, 1953, State College, Pa., USA, Res. Contract n° Af- 33 (616) 2133 (non publié). Elle est actuellement sous presse.

(3) E. F. BERTAUT, *J. Phys. Rad.*, 13, 1952, p. 499 et 633.

(4) P. P. EWALD, *Ann. Physik*, 64, 1921, p. 253.

(5) I. DZYALOSHINSKY, *J. Phys. Chem. Solids*, 4, 1958, p. 241.

(6) L. NÉEL, *Proc. Int. Conf. Theor. Phys.*, Kyoto et Tokyo, 1953.

(7) R. PAUTHENET, *Thèse*, Grenoble, 1957.

(8) L. NÉEL, *Ann. Phys.*, 3, 1948, p. 137.

(9) L. NÉEL et R. PAUTHENET, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2172.

(10) C. G. SHULL, W. A. STRAUSER et E. O. WOLLAN, *Phys. Rev.*, 83, 1951, p. 333.

(11) H. KUMAGAI, H. ABE, K. GUO et I. HAYATHI, *Phys. Rev.*, 101, 1955, p. 1116.

RAYONS X. — *Spectre d'absorption* L *du plomb.*

Note de M. **ALEXIS GANSON**, présentée par M. Francis Perrin.

Nouvelle série de mesures des positions des discontinuités d'absorption L du plomb.

Nous présentons ici une nouvelle série de mesures des positions des discontinuités d'absorption L du plomb. Ce spectre a déjà été étudié par différents auteurs et, en particulier, en dernier lieu par Mlle Y. Cauchois ([1]) qui, dans le cadre des travaux de son laboratoire, nous a demandé d'en refaire l'analyse à l'aide d'échantillons plus purs que ceux dont elle avait pu disposer. Dans le présent travail, nous avons utilisé une autre

technique de préparation des écrans absorbants et fait usage de minces feuilles laminées, ainsi que de dépôts métalliques obtenus par évaporation sous vide sur des lames de verre exemptes de plomb. Ces écrans avaient des épaisseurs de 20, 10 et 1,6 μ environ.

Pour l'enregistrement des spectres, nous avons utilisé un spectrographe de Mlle Cauchois avec un cristal de mica courbé sous 40 cm. Le dépouillement des spectres était effectué sur les microphotogrammes obtenus avec un appareil Kipp perfectionné au laboratoire. Aucun effet systématique d'épaisseur n'ayant pu être décelé, les valeurs indiquées ci-dessous sont les moyennes de toutes les mesures pour les trois écrans absorbants utilisés. Comme indiqué dans (1), les discontinuités L_{II} et L_{III} ne présentent pas de raie blanche; par contre, nous avons pu observer une faible raie blanche sur L_I dont nous indiquons la position (R. B.). Conformément à notre attente, ces valeurs présentent des différences de quelques dixièmes d'unité X avec les valeurs antérieures, comme le montre le tableau I.

TABLEAU I.

Absorption.	Mesures antérieures (1) λ (u. x.).	λ (u. x.).	$\frac{\nu}{R}$.
R. B. L_I	–	779,4 ± 0,3	1 169,1 ± 0,4
L_I	779,94	780,34 ± 0,07	1 167,8 ± 0,1
L_{II}	813,44	813,69 ± 0,05	1 119,92 ± 0,07
L_{III}	948,37	948,76 ± 0,05	960,48 ± 0,05

Dans le tableau II, nous indiquons les énergies des niveaux caractéristiques du plomb, calculées à partir de la fréquence d'absorption L_{III} que nous avons déterminée.

TABLEAU II.

Niveau...	K	L_I	L_{II}	L_{III}	M_I	M_{II}
$\frac{\nu}{R}$	6482,22	1 168,66	1 119,82	960,48	284,01	262,24
Niveau...	M_{III}	M_{IV}	M_V	N_I	N_{II}	N_{III}	N_{IV}
$\frac{\nu}{R}$	226,47	190,87	183,40	66,12	56,83	48,06	32,42
Niveau...	N_V	$N_{VI, VII}$	O_I	O_{II}	O_{III}	O_{IV}	$O_{IV, V}$
$\frac{\nu}{R}$	30,84	10,64	11,27	8,56	6,77	1,99	1,86

(1) Y. CAUCHOIS, *Comptes rendus*, 215, 1942, p. 135.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par spectroscopie infrarouge de l'acide fluorhydrique dissous dans le tétrachlorure de carbone et quelques solvants aromatiques.* Note (*) de Mlle **Marie-Louise Josien**, MM. **Pierre Grange** et **Jean Lascombe**, présentée par M. Paul Pascal.

Le spectre infrarouge de l'acide fluorhydrique dissous dans le tétrachlorure de carbone et dans divers solvants aromatiques a été enregistré entre 3 000 et 4 000 cm^{-1} (1). Les nombres d'ondes des maxima d'absorption sont portés dans le tableau ci-dessous. En général, trois bandes sont observées :

a. une première, très large, entre 3 200 et 3 450 cm^{-1};

b. une deuxième, vers 3 550 cm^{-1}, d'intensité variable;

c. une troisième, assez fine, dont la position varie entre 3 850 et 3 650 cm^{-1} selon les solvants.

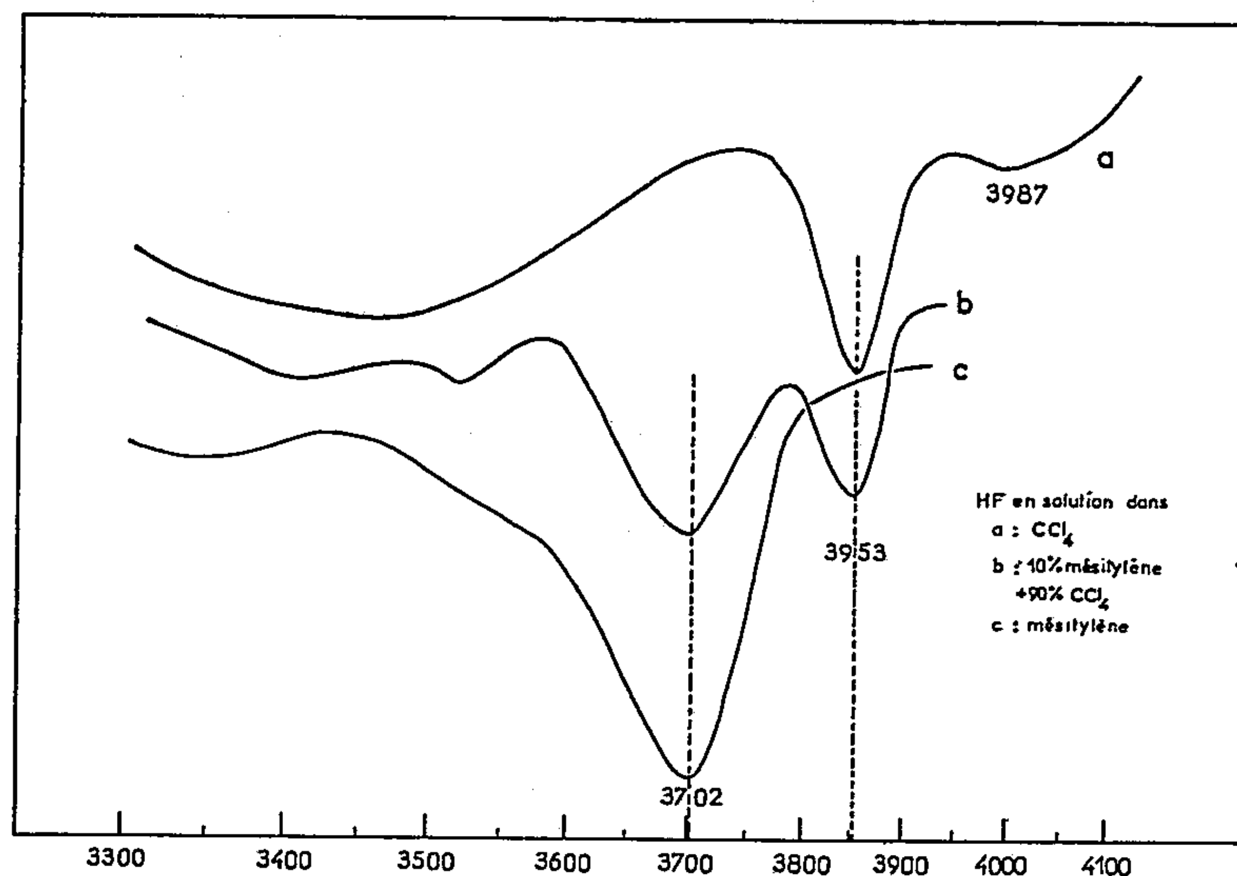
Une première interprétation de ces spectres peut être faite à partir des résultats fournis par l'étude infrarouge de l'acide fluorhydrique à l'état gazeux (2). Les auteurs observent, en effet, d'une part une bande de structure P. R. centrée à 3 961 cm^{-1} attribuée aux molécules FH monomères, et, d'autre part, un massif d'absorption présentant plusieurs sous-maxima entre 3 200 et 3 600 cm^{-1} assigné aux molécules polymérisées. En solution, on peut donc penser que la bande de plus haute fréquence caractérise les molécules monomères, associées ou non avec le solvant, et les bandes à 3 550 et 3 300 cm^{-1} les molécules polymères $(FH)_n$. Cependant, nous n'essaierons pas, dans cette Note, de préciser le degré de polymérisation correspondant à ces deux dernières absorptions; nous ne discuterons que le problème de la bande attribuée aux molécules monomères.

Solvants.	Nombres d'ondes (cm^{-1}).		
CCl_4	3 450	–	3 853
Benzène	3 320	3 560	3 743
Toluène	3 360	3 547	3 730
o-xylène	3 350	3 550	3 721
m-xylène	3 362	3 621	3 718
p-xylène	3 228	3 543	3 719
Pseudocumène	–	3 610	3 705
Mésitylène	3 352	–	3 702
Hexaméthylbenzène (*)	–	–	3 657

(*) Fréquence déterminée en utilisant la méthode des solvants mixtes.

En solution dans le tétrachlorure de carbone, cette bande présente, vers les hautes fréquences, un sous-maximum analogue à celui qui a déjà été mentionné pour les acides chlorhydrique et bromhydrique; il semble

qu'il s'agisse d'un reste de structure de vibration-rotation ([3]). Le maximum principal d'absorption est situé 108 cm^{-1} plus bas que la fréquence de vibration de la molécule FH à l'état gazeux; l'effet de la dissolution croît donc bien avec la polarité de la molécule X-H ([4]).



Dans les différents carbures aromatiques, la bande apparaît simple; son maximum est plus bas que dans le tétrachlorure de carbone. La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus pour les trois autres halogénures d'hydrogène ([3]) suggère la formation de complexes de type F-H. . .Ar. Cette hypothèse est confirmée par une étude de solvants mixtes. En effet, l'acide fluorhydrique dans un mélange à 10 % de mésitylène et 90 % de tétrachlorure de carbone présente une bande à la même fréquence que dans le tétrachlorure de carbone et une seconde située à la même fréquence que dans le mésitylène pur (voir *figure*). Divers auteurs, à la suite d'études de conductivité, ont admis la formation d'un cation ArH^+ ([5]); nos résultats ne sont pas en contradiction avec cette hypothèse, la formation du complexe pouvant être une étape intermédiaire.

Le classement des molécules aromatiques d'après la perturbation qu'elles apportent au vibrateur FH coïncide avec celui obtenu à partir d'autres mesures : en particulier, dans l'étude infrarouge d'autres vibrateurs XH et dans des études de solubilité et de conductance des halogénures d'hydrogène ([6]). La notion de basicité des carbures aromatiques trouve donc ici une nouvelle application.

(*) Séance du 9 juin 1958.

([1]) Les mesures ont été faites avec des cellules en cuivre rouge, de 1 à 2 mm d'épaisseur, munies de faces de corindon. L'acide fluorhydrique anhydre provenait d'une bouteille de la

Société d'Électrochimie d'Ugine. L'appareil utilisé était un Perkin Elmer modèle 112, simple faisceau, double passage, armé d'un prisme de fluorure de lithium.

(2) A. M. BUSWELL, R. L. MAYCOCK et W. H. RODEBUSH, *J. Chem. Phys.*, 8, 1940, p. 362; E. SAFARI, *Ann. Phys.*, 9, 1954, p. 203-254; R. D. SHELTON et A. H. NIELSEN, *J. Chem. Phys.*, 19, 1951, p. 1312; G. A. KUIPERS, D. F. SMITH et A. H. NIELSEN, *J. Chem. Phys.*, 25, 1956, p. 275; D. F. SMITH, *Oak Ridge Gaseous Diffusion Plant*, Oak Ridge, Tennessee, U. S. Atomic Energy Comm. K., 1336, 1957, 44 pages.

(3) M.-L. JOSIEN, G. SOURISSEAU et C. CASTINEL, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 1539.

(4) J. LASCOMBE et M.-L. JOSIEN, *J. Chim. Phys.*, 54, 1957, p. 761.

(5) D. A. MC CAULAY et A. P. LIEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 2013; M. KILPATRICK et F. E. LUBORSKY, *Ibid.*, 75, 1953, p. 577.

(6) M.-L. JOSIEN, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 175 et M.-L. JOSIEN et G. SOURISSEAU, *Congrès sur la liaison hydrogène*, Ljubljana, 1957 (sous presse).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le caractère radicalaire du noir de carbone. Inhibition de la polymérisation radicalaire.* Note (*) de MM. **JEAN-BAPTISTE DONNET** et **GASTON HENRICH**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Nous avons signalé dans une précédente Note (1) le caractère de « piège à radicaux libres » manifesté par le noir de carbone.

Dans le but de préciser le caractère inhibiteur que manifeste le noir de carbone s'il est mis en présence d'une polymérisation radicalaire nous avons effectué la polymérisation de deux monomères vinyliques en présence de noir, le styrène et l'acrylonitrile.

La technique opératoire utilisée consiste à déterminer le rendement de polymérisation après des durées connues d'expérience; la polymérisation étant conduite en présence de quantités variables de noir de carbone.

Une première série d'essais a été effectuée en étudiant la polymérisation thermique du styrène soigneusement purifié et placé en solution benzénique contenant 30 % de styrène; la polymérisation étant conduite à 95° C dans des bouteilles de bière agitées par une rotation tête-queue très efficace.

La purification du noir utilisé, le Philblack 0 (2) a été effectuée en le traitant 6 h à reflux avec ClH 30 %, ce traitement étant suivi d'une extraction prolongée à l'eau. On élimine ainsi les impuretés métalliques. Le noir est ensuite séché à 120° C en étuve, puis soumis pendant 6 h à une extraction au toluène, ce qui élimine les impuretés organiques (0,5 à 0,8 %); on termine la purification par un séchage prolongé à 150° C. Précisons encore que les essais de polymérisation ont été conduits en atmosphère d'azote afin d'éviter les perturbations que la présence d'oxygène pouvait entraîner.

Le tableau I donne les résultats obtenus, d'une part, après 24 h de

polymérisation thermique (échantillons 1, 3 et 8) et, d'autre part, après 87 h de traitement. Le taux de conversion est déterminé par pesée du styrène polymérisé, précipité de la solution benzénique par le méthanol après élimination du noir de carbone par centrifugation poussée.

TABLEAU I.

N° de l'échantillon.	Quantité de Philblack 0 en % du styrène.	Taux de conversion après 24 h (%).	Taux de conversion après 87 h (%).
1	0	10,5	–
2	0	–	30
3	5	2,5	–
4	10	–	21,7
5	15	–	15
6	20	–	3,2
7	30	–	0
8	40	0	–

On note la chute rapide du taux de conversion lorsque la quantité de noir présente dans le milieu réactionnel augmente.

Une deuxième série d'essais a porté sur la polymérisation en émulsion du styrène.

On a opéré avec la recette suivante : styrène, 15 g; eau, 27 g; émulsifiant (oléate de sodium), 0,75 g.

Catalyseur (persulfate de potassium) : en quantité variable (0,045 à 0,45 g, c'est-à-dire 0,3 à 3 % du poids du monomère).

Ici encore les essais ont été effectués en atmosphère d'azote et les précautions habituelles pour la préparation d'une bonne émulsion du styrène monomère dans l'eau ont été observées. Dans tous les cas la polymérisation a été effectuée à 50° C pendant 14 h.

Le tableau II rassemble les résultats obtenus, les échantillons n°s 2, 3 et 4 contenant 10 % de Philblack 0 par rapport au styrène (soit 1,5 g), l'échantillon n° 1 ne contient pas de noir, c'est le témoin.

TABLEAU II.

N° de l'échantillon.	Quantité de Philblack 0 en % du styrène.	Quantité de $S_2O_8K_2$ en % du styrène.	Taux de conversion (%).
1	0	0,3	80
2	10	0,3	5
3	10	1	33,3
4	10	2	72

La baisse du taux de conversion de l'échantillon 1 à l'échantillon 2

est extrêmement sensible, néanmoins on remarque qu'en augmentant la quantité de persulfate de potassium le rendement peut tendre à nouveau vers celui qu'on avait en absence de noir.

Or, le noir Philblack 0 ajouté sans adjuvants au milieu réactionnel est assez mal dispersé et nous avons pensé que son influence sur le taux de conversion telle qu'on l'observe dans les essais de polymérisation en émulsion ci-dessus, et qui est somme toute modérée, pouvait être rendue plus sensible si la dispersion du noir était meilleure.

Dans ce but, nous avons préparé une émulsion de styrène monomère selon la recette ci-dessus et lui avons ajouté 10 % de noir préalablement dispersé dans l'eau par l'action du Daxad 11 ([3]).

On constate alors que même avec 3 % *de persulfate de potassium il n'y a aucune polymérisation du styrène après* 14 h *de chauffage à* 50° C. Ceci montre le très grand pouvoir inhibiteur du noir lorsqu'il est convenablement dispersé dans le milieu réactionnel.

Enfin une série d'essais a porté sur la polymérisation radicalaire de l'acrylonitrile.

De l'acrylonitrile soigneusement purifié a été placé dans des tubes scellés après addition des quantités de peroxyde de benzoyle et de noir de carbone qui sont données dans le tableau III; dans tous les cas, les tubes étaient purgés à l'azote avant d'être scellés. La polymérisation radicalaire a été conduite 24 h à 145° C dans un four électrique.

TABLEAU III.

N° de l'échantillon.	Quantité de peroxyde de benzoyle en % de l'acrylonitrile.	Quantité de Philblack 0 en % de l'acrylonitrile.	Taux de conversion.
1	1	0	90
2	1	25	4,25
3	2	25	10

Le polymère formé après le traitement est dissous dans la diméthylformamide et le noir est éliminé de la solution par centrifugation poussée.

Ici encore on note la chute brutale du taux de conversion lorsqu'on introduit du noir de carbone dans le mélange réactionnel. De plus, le noir ne se disperse pas dans l'acrylonitrile monomère; il décante rapidement dans le tube placé dans le four sans agitation. Ceci explique l'augmentation du taux de conversion qu'on observe dans l'essai n° 3 lorsqu'on augmente la quantité de catalyseur de polymérisation.

Les exemples qui précèdent montrent nettement le caractère inhibiteur

de polymérisation du noir de carbone; les centres accepteurs du noir neutralisent les radicaux libres dès leur naissance en bloquant l'électron célibataire du radical libre dans une liaison covalente. La réaction de polymérisation radicalaire se trouve ainsi stoppée au stade de la réaction d'initiation.

(*) Séance du 9 juin 1958.
(1) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3230.
(2) Philblack O, noir industriel de la Société Phillips Chemical Company.
(3) Daxad 11, c'est un alkylnaphtalène sulfonate de sodium de la Dewey and Almy Chemical Company.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Écrouissage et restauration au cours de la déformation à chaud : le cas du zirconium.* Note (*) de MM. **Jacques Boghen, Donald Whitwham** et **Jean Hérenguel**, présentée par M. Georges Chaudron.

La mise en forme à chaud des métaux n'a été réalisée jusqu'ici, toute question d'homogénéisation mise à part dans le cas des alliages, seulement dans le but de réduire le travail de déformation et, par suite, la puissance des matériels. Récemment toutefois, Cockroft et Kirk (1) ont rapporté qu'une déformation opérée même au-dessus de la température de recristallisation est capable de produire un durcissement assimilable à un écrouissage, à condition qu'un refroidissement suffisamment rapide intervienne après la déformation.

Nous avons pensé qu'à des températures modérées, les lois de la restauration, que nous avions déjà étudiées pour le zirconium et d'autres métaux (2), (3), devraient permettre de garder plus aisément l'écrouissage, tout en favorisant comme à l'ordinaire la capacité de déformation ultérieure, après retour à la température ordinaire (4).

Notre étude a porté sur du zirconium « Kroll » hafnié, qui a été transformé par les procédés classiques en méplats de 12, 6, 3 et 1,5 mm d'épaisseur, recuits ensuite 30 mn à 800° C au bain de sels fondus.

Trois séries de ces méplats ont été laminées à 1 mm d'épaisseur finale respectivement à 20, 200 et 350° C, afin de réaliser, pour chaque température, des déformations de 50, 200, 500 et 1100 % $\{[(E - e)/e] \times 100\}$.

Pour les séries laminées à chaud, les échantillons ont été réchauffés entre chaque passe dans un liquide neutre sans action sur le métal. Pour la déformation de 1100 %, le temps de séjour total à 200 ou 350° C a été d'environ 1 h 30 mn : nous savons qu'à cette dernière température la restauration du métal déformé à 20° C de 150 % est encore très faible pour cette durée (2).

Il faut signaler que si l'on a pu obtenir quelques éprouvettes déformées à 20° C de 500 % et même 1100 %, il n'est pas possible pratiquement de laminer dans ces conditions, du fait des déchirures excessives des bords. Il en est tout autrement pour les laminages à 200 et 350° C, qui s'exécutent encore correctement, même pour le taux de 1100 %.

Pour tous les échantillons, les propriétés mécaniques (R kg/mm², A %) ont été mesurées à la température ordinaire et pour les séries laminées à 20 et à 350° C, un essai de traction à chaud a été effectué à 350° C (vitesse de traction 4 mm/mn, mesure de R et A %).

En ce qui concerne les propriétés mesurées à 20° C, nous avons constaté que les valeurs de R sont pratiquement identiques pour les laminages à 20 et 200° C, et un peu inférieures pour la série déformée à 350° C. L'allongement de rupture, par contre, est assez notablement plus élevé pour les laminages à chaud (*fig.* 1). (La limite élastique présente des variations analogues à celles de R.)

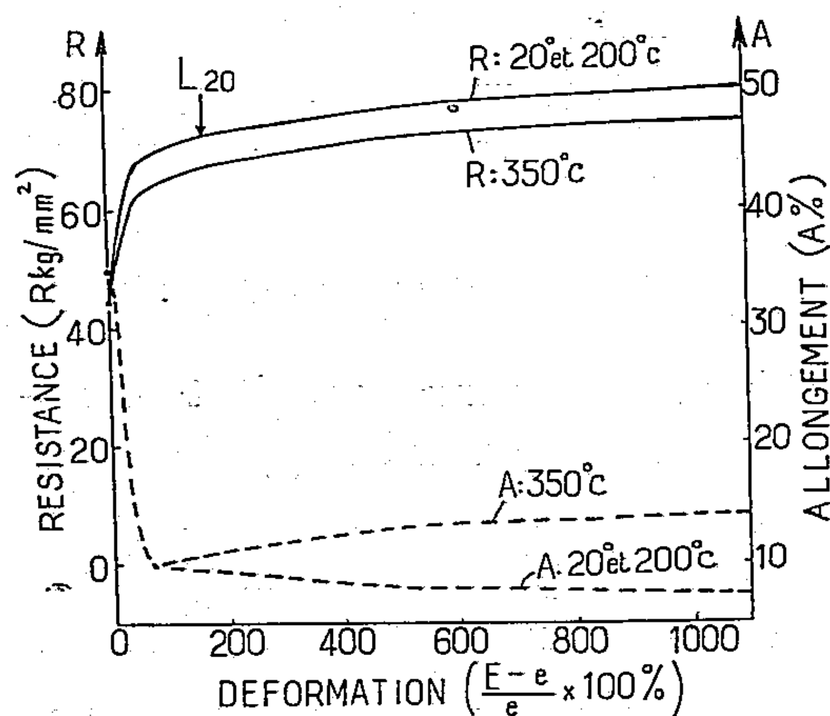


Fig. 1.

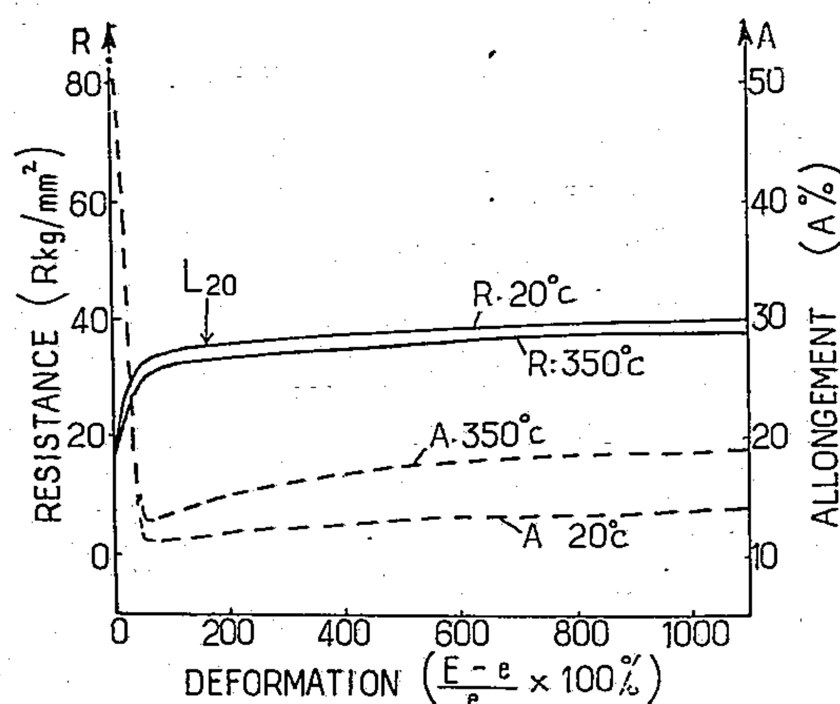


Fig. 2.

Fig. 1. — Propriétés mécaniques du zirconium (R kg/mm² et A % à la traction) mesurées à 20° C, en fonction de la déformation préalable par laminage à 20, 200 et 350° C.

Fig. 2. — Propriétés mécaniques du zirconium (R kg/mm² et A %, vitesse de traction 4 mm/mn) à 350° C, en fonction de la déformation préalable par laminage à 20 et 350° C.

***Nota.* — En pratique la déformation par laminage à 20° C doit être limitée à 150 % pour éviter des déchirures aux bords.**

Nous voyons se vérifier que l'écrouissage (mesuré par les modifications des propriétés mécaniques à 20° C) est indépendant de la température de déformation, sous réserve qu'une restauration due à un temps de séjour suffisant à cette température ne provoque pas d'adoucissement. C'est déjà le cas à 350° C, et des températures plus hautes augmenteraient encore cet effet, sauf si le temps de maintien à chaud était réduit. De plus, l'adoucissement par restauration se manifeste de façon plus importante et plus

rapidement sur l'allongement, et de façon plus générale sur la capacité de déformation que sur la résistance à celle-ci. Enfin, l'adoucissement croît avec le taux de déformation, comme l'avait constaté aussi Cockroft (¹).

La mesure des propriétés à 350° C (*fig.* 2) montre deux faits importants :

— l'écart entre les deux séries (laminées à 20 et à 350° C) est faible;

— la résistance à la déformation est environ la moitié de celle mesurée à 20° C, et ceci pour toute l'étendue de la courbe d'écrouissage, sauf tout à fait au début.

Nous pouvons déduire de ces résultats que la déformation du zirconium à des températures supérieures à 20° C et inférieures à la température de recristallisation présente de nombreux avantages en pratique. On peut, par exemple :

— réaliser des déformations très importantes sans aucun recuit intermédiaire, et ceci sans risque de rupture ni de contamination par l'air (température inférieure à 350° C);

— obtenir, par laminage à 200/300° C, des résistances sur produits finis jusqu'ici inaccessibles, et ceci avec des allongements de rupture très élevés (par exèmple $R = 85$ kg/mm², avec $A\,\% = 14$, alors que par laminage à 20° C on ne peut atteindre que difficilement $R = 77$ kg/mm² avec $A\,\% = 8$ à 10);

— réduire le travail de déformation tout en obtenant un écrouissage final plus intéressant que par déformation à froid;

— préparer par déformation à température moyenne des états demi-durs, etc. avec tous les avantages connus de la restauration (³).

Pour utiliser complètement sur le plan industriel les conséquences de ces phénomènes, qui ont un caractère tout à fait général, des adaptations technologiques sont nécessaires : on peut citer par exemple la mise sous contrôle de la température des outillages, et la lubrification assurée entre 100 et 400° C, suivant les métaux.

Sur un plan plus théorique, on peut penser que la perturbation du réseau provoquée par la déformation plastique est indépendante de la température : celle-ci n'est à considérer qu'ultérieurement pour faire évoluer la structure perturbée, par restauration ou recristallisation, le facteur temps ayant alors toute son importance. Enfin, un écrouissage conféré par une déformation donnée (faite à chaud ou à froid) a d'autant moins d'influence sur la résistance à la déformation ultérieure que la température de celle-ci est élevée, même si cet écrouissage se retrouve entièrement après retour à la température ordinaire, c'est-à-dire même en l'absence de toute restauration.

(*) Séance du 2 juin 1958.

(¹) Cockroft et Kirk, *Thèse*, 1957, University of Birmingham.

(2) J. HÉRENGUEL, D. WHITWHAM et J. BOGHEN, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1370.
(3) A. BERGHEZAN et J. HÉRENGUEL, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 492.
(4) J. HÉRENGUEL, F. SANTINI et M. SCHEIDECKER, *Revue de Métallurgie*, 53 (3), 1956, p. 161.
(5) J. HÉRENGUEL, *Revue de l'Aluminium*, 35 (253), 1958, p. 405.

MÉTALLURGIE. — *Variation de masse spécifique de l'uranium après écrouissage et au cours du recuit.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Mustelier**, transmise par M. Francis Perrin.

On a mesuré, par la méthode de la poussée hydrostatique, les densités d'échantillons d'uranium avant et après écrouissage. On a fait ensuite sur l'un d'eux des recuits à des températures croissantes, et mesuré la densité après chaque recuit. Les variations de densité provoquées par l'écrouissage et le recuit sont interprétées par la formation et la disparition de défauts dans le réseau du métal.

Échantillons. — Uranium naturel filé en phase γ, usiné en forme de cylindre de 100 g environ dont les hauteurs vont de 10,5 à 16 mm en croissant de 0,5 en 0,5 mm. Chauffé en phase β, puis trempé et revenu de 12 h en haut de la phase α.

Écrouissage. — L'écrouissage est réalisé par écrasement lent à la presse de 100 t.

Le taux d'écrouissage est défini par :

$$\text{taux d'écrouissage} = 100\,\frac{H - H_0}{H};$$

— H_0 hauteur du cylindre avant écrouissage;

— H hauteur du cylindre après écrouissage.

A partir de 30 % d'écrouissage des fissures apparaissent sur la surface cylindrique des échantillons. Les fissures ont été éliminées, pour les échantillons les plus écrouis, par usinage au tour.

A partir de 45 % d'écrouissage les mesures de densité deviennent incohérentes, sans doute par suite de formation de fissures internes (*fig.* 1).

Mesure de densité. — La mesure se fait dans une enceinte isotherme qui contient une balance de portée 200 g et de précision 0,1 mg. Un bac thermostat placé sur un élévateur et contenant l'eau d'immersion, permet les pesées immergées.

La précision des mesures dépend uniquement du volume de l'échantillon. Les échantillons utilisés ayant un volume de 5 cm^3 environ, et les deux pesées se faisant à 0,1 mg près, la précision de la mesure est donnée par

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{0{,}0002}{5} = 4.10^{-5}.$$

De fait la dispersion des mesures correspond à cette précision.

La densité des échantillons avant écrouissage est comprise entre 18,977 et 18,992 avec une valeur moyenne de 18,985.

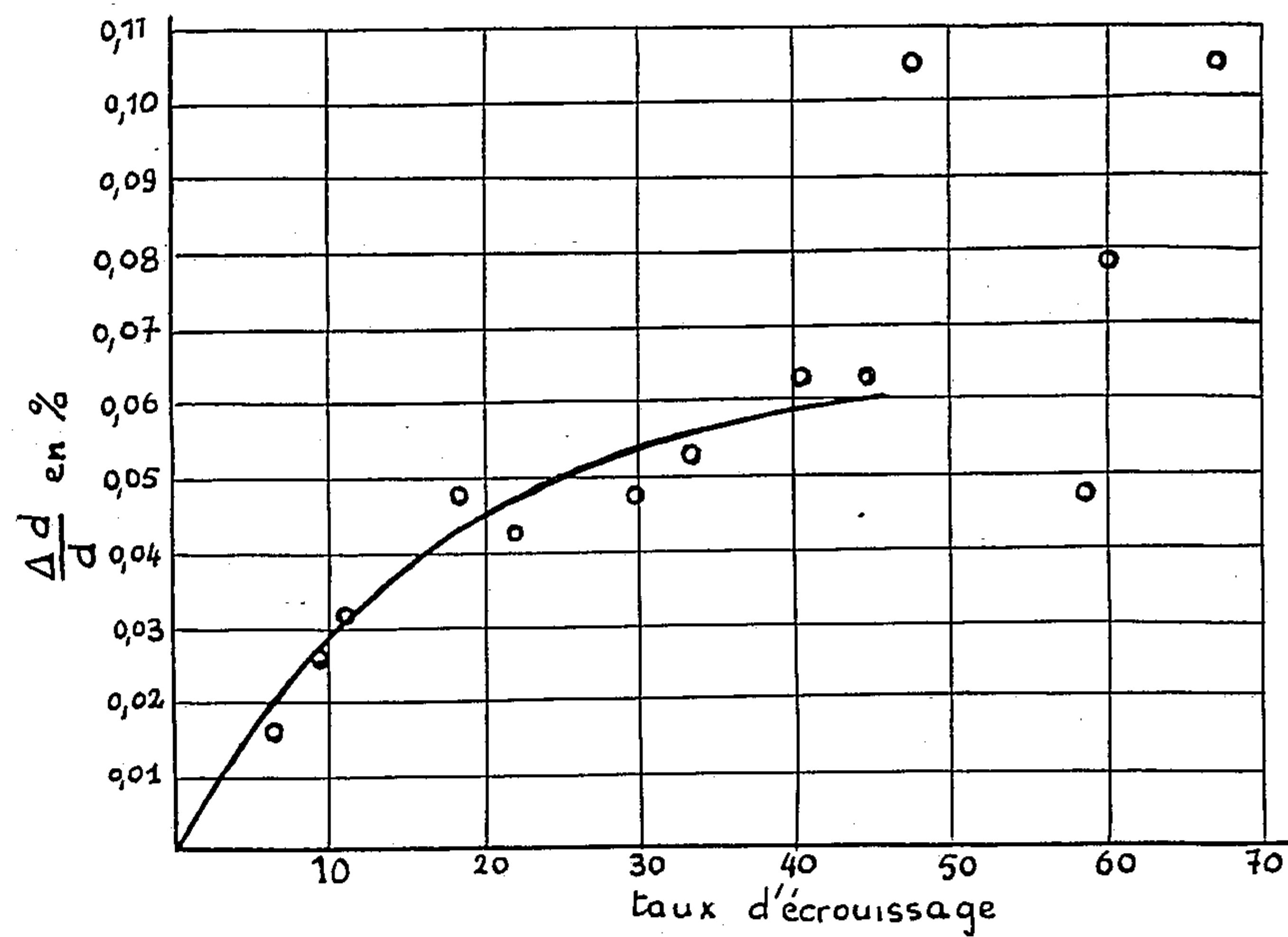


Fig. 1.

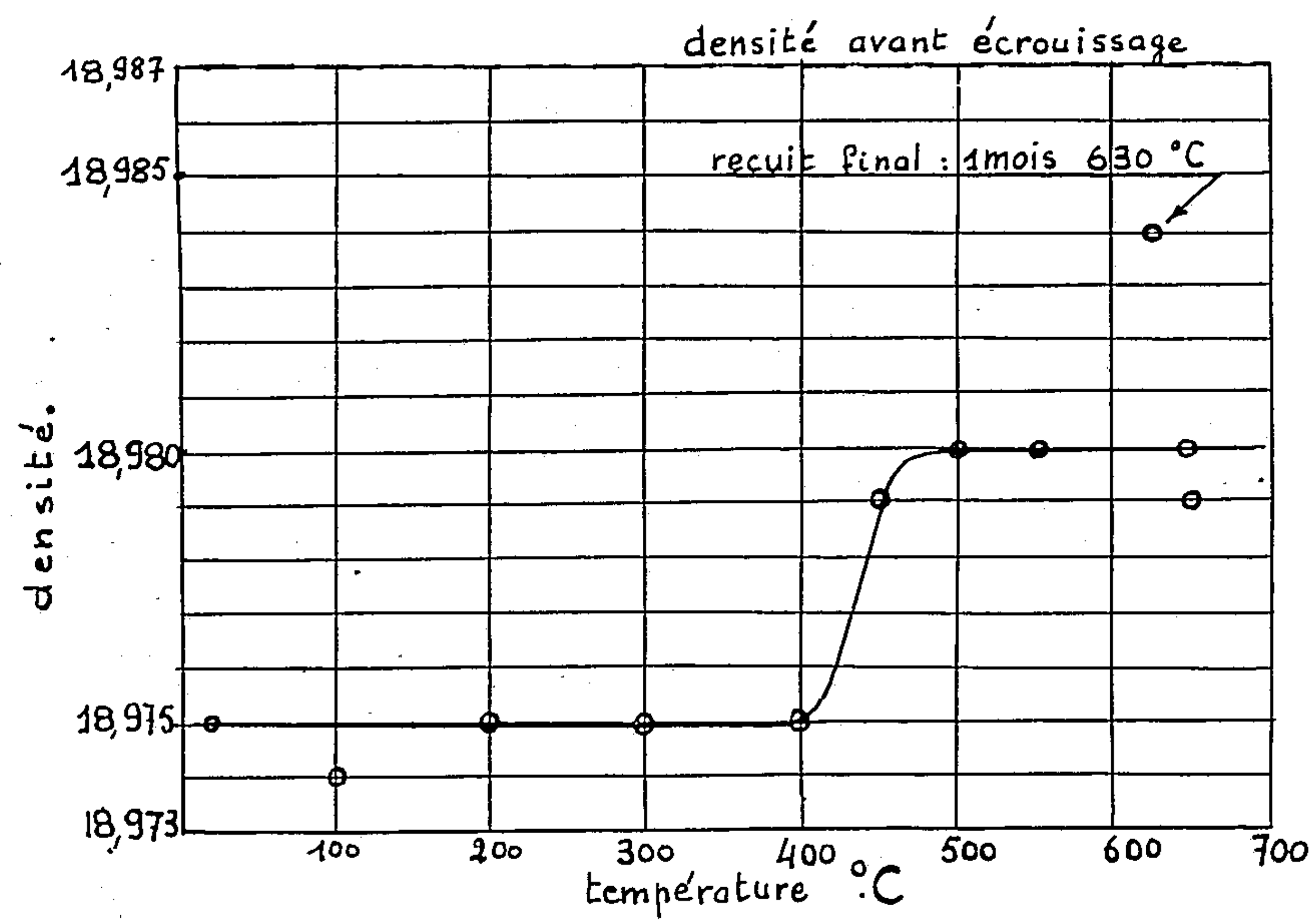


Fig. 2.

Recuits. — Nous avons choisi un échantillon écroui à 40 %, dont la densité avait diminué de 0,012, pour effectuer une série de recuits à température croissante, de durée constante égale à 1 h.

L'augmentation brusque de la densité (*fig.* 2) entre 400 et 500° C correspond à la recristallisation, comme on peut le vérifier par micrographie sur des échantillons témoins.

Un dernier recuit d'un mois à 630 °C permet d'approcher de très près la densité avant écrouissage.

Conclusions. — *L'écrouissage* introduit des défauts dans le réseau de l'uranium : lacunes, atomes interstitiels et dislocations.

1° Les lacunes ou assemblages de lacunes provoquent, si l'on néglige les effets de relaxation, une augmentation de volume égale à leur volume propre.

2° Les atomes interstitiels ne sont probablement pas stables à la température de 25° C à laquelle nous opérons.

3° Les dislocations vis n'introduisent pas de changement de volume appréciable.

4° Les dislocations coin, si l'on se place dans le modèle élastique, ne provoquent pas de variation de volume; cependant, si l'on tient compte des termes du second degré, négligés dans la loi de Hooke, le calcul des déformations dans le cas d'une dislocation isolée, conduit à une augmentation de volume équivalente à celle que donnerait une file de lacunes disposées le long de la dislocation (1).

Il n'est pas possible, à partir de la diminution de densité observée par écrouissage, de déterminer les contributions relatives de ces différents défauts; cependant les mesures effectuées au cours du recuit apporteront quelques précisions.

Le recuit provoque le réarrangement et la disparition de la plupart des défauts produits par écrouissage.

1° Les lacunes s'éliminent probablement suivant un mécanisme que nos mesures ne permettent cependant pas de préciser. Nous supposerons que leur influence sur le changement de densité dans l'intervalle 400-500° C est négligeable.

2° Les dislocations se réarrangent et disparaissent pour la plupart à la température de recristallisation; le processus est rapide et correspond à l'augmentation brusque de densité observée par recuit à 450° C. On peut en déduire, en assimilant les lignes de dislocations à des files de lacunes, le nombre de dislocations produites par écrouissage; ce calcul nous a donné une densité de dislocations comprises entre $5 . 10^{11}$ et $10^{12}/\text{cm}^2$.

Les approximations introduites par la théorie ne permettent pas une meilleure précision. On rapprochera ces résultats de ceux obtenus par Clarebrough sur le cuivre écroui (2).

3° Un troisième processus très lent est mis en évidence par un recuit de longue durée à 630° C; ce processus dont le mécanisme ferait intervenir

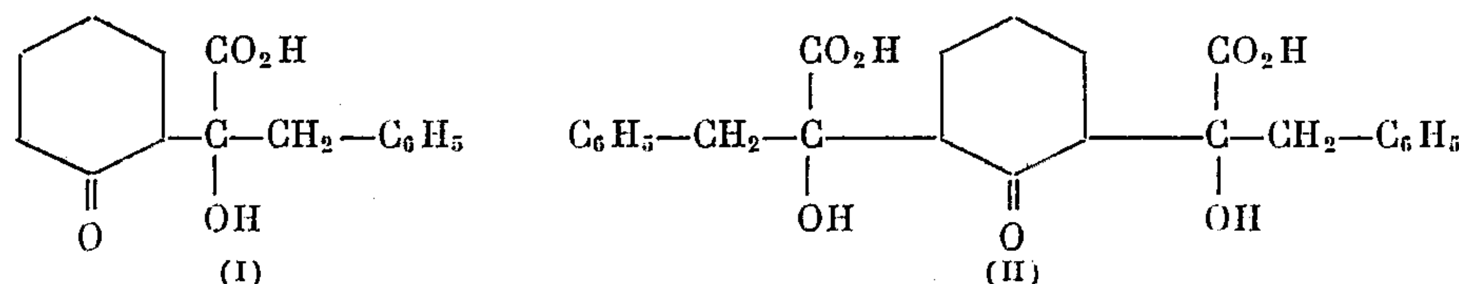
des phénomènes de diffusion, amène à la densité initiale par un recuit suffisamment prolongé.

(1) A. Steele et A. Seeger, *Z. Phys.*, 146, 1956, p. 217.
(2) L. M. Clarebrough, M. E. Hargreaves et G. W. West, *Acta Metallurgica*, 5, n° 12, décembre 1957.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude comparative du comportement de l'acide phénylpyruvique vis-à-vis de la cyclohexanone en milieu alcalin et en milieu acide.* Note (*) de MM. **Pierre Goustille** et **Paul Cordier**, présentée par M. Marcel Delépine.

En milieu acétochlorhydrique à chaud, l'acide phénylpyruvique se condense avec la cyclohexanone selon deux processus : l'un, conduisant à un acide α-alcool γ-cétonique déshydraté en lactone diéthylénique; l'autre, un acide γ-alcool α-cétonique cyclisable en α-cétolactone.

1. Nous avons repris l'étude de la condensation de l'acide phénylpyruvique avec la cyclohexanone que l'un de nous avait précédemment effectuée avec J. Kristensen (1) et à la suite de laquelle deux composés avaient été isolés, l'un (I) résultant de la combinaison équimoléculaire des deux corps, l'autre (II) formé par association de deux molécules d'acide cétonique avec une molécule de cétone :



Un examen systématique nous a montré qu'en milieu aqueux alcalin le premier stade de la réaction consistait dans l'union équimoléculaire de la cétone et de l'acide α-cétonique avec formation par cétolisation de l'acide α-alcool γ-cétonique (I) d'une façon prépondérante après un contact de cinq jours à 0°; si l'on prolonge la durée de contact on constate que la proportion de l'acide (I) diminue, alors que la quantité de diacide (II) augmente aux dépens de (I); une plus forte alcalinité du milieu réactionnel favorise la formation du diacide (II).

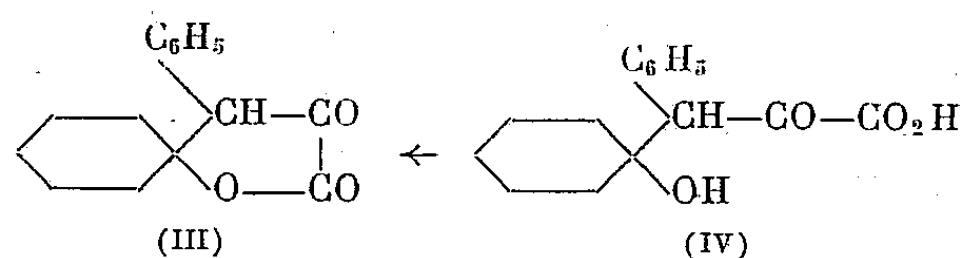
Il apparaît donc que, par réaction réversible en milieu alcalin, une fraction de l'acide (I) régénérant de l'acide phénylpyruvique, celui-ci sous cette forme naissante se condenserait avec l'acide (I) pour donner le diacide (II).

L'examen du spectre ultraviolet du corps (II) qui ne présente pas de différence sensible avec celui du monoacide (I), son point de fusion élevé

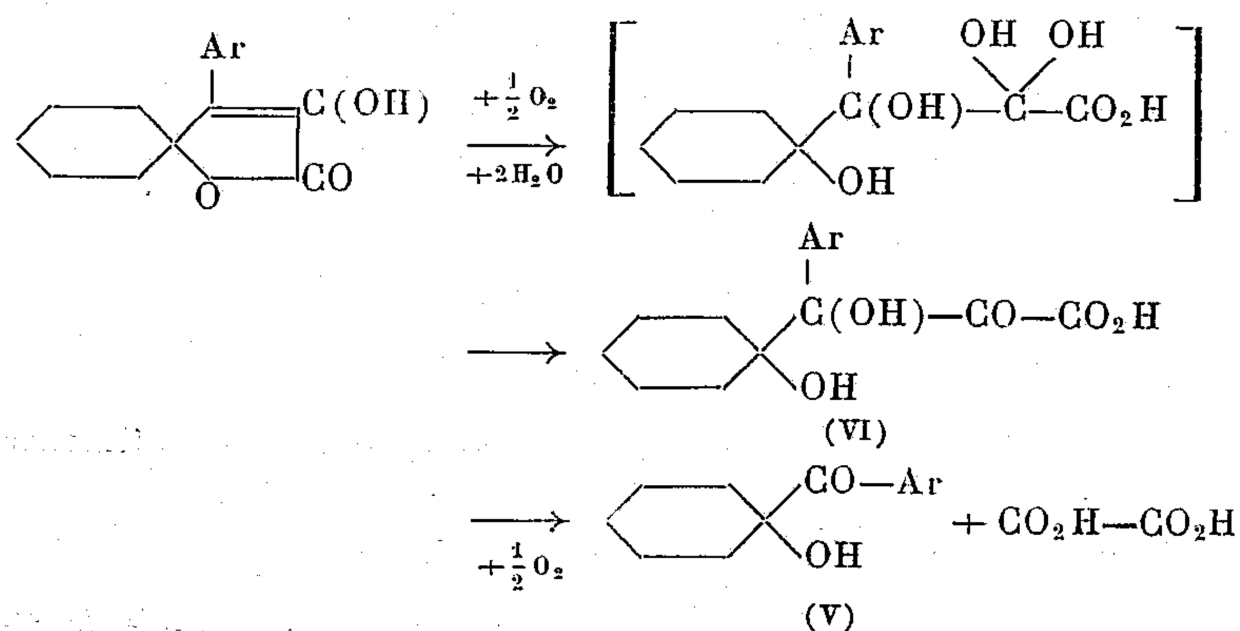
(275°) et ses propriétés chimiques déjà signalées [1] permettent de confirmer la structure symétrique (II).

2. Nous avons examiné la condensation de la cyclohexanone avec l'acide phénylpyruvique en milieu acétique en présence d'acide chlorhydrique à chaud. Après 7 h de chauffage, distillation sous vide de l'acide acétique, le résidu est repris par l'éther et le solvant séparé est épuisé successivement par une solution de bicarbonate de potassium au 1/10e et par de la soude à 5 %. Le traitement bicarbonaté élimine l'acide phénylpyruvique qui n'a pas réagi (environ 50 %). La solution sodique acidifiée abandonne un composé purifié dans l'alcool dilué F 148°; l'analyse correspond à la constitution $C_{15}H_{16}O_3$.

Ce corps se comporte comme un monoacide titrable en milieu alcoolique en présence de phénolphtaléine, P. M. trouvé 246 (théorie 244); en phase alcoolique il donne une forte coloration bleue violacée avec Cl_3Fe, réaction compatible avec une énolisation; soluble dans la soude diluée il donne par addition de soude plus concentrée un précipité de sel; chauffé en milieu alcalin il se décompose avec libération d'acide phénylpyruvique et de cyclohexanone (identifiée dans le distillat par sa semicarbazone F 167°). Ces résultats sont en accord avec la structure d'une α-cétolactone (III). provenant de la déshydratation d'un acide γ-alcool α-cétonique (IV) :



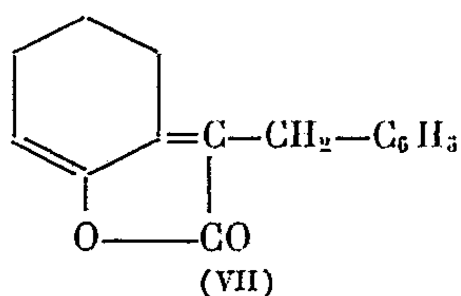
L'oxydation en milieu aqueux sodique de la lactone (III) par une solution de permanganate a donné de l'acide oxalique, du benzoylcyclohexanol (V) F 45° et l'acide dialcool α-cétonique (VI) (propane ol-1 one-2 phényl-1 cyclohexyl-1 ol-1′ oïque-3) F 170°, ce dernier représentant le premier terme d'action du réactif oxydant, c'est-à-dire résultant de la dihydroxylation au niveau de la double liaison énolique. La réaction peut être schématisée ainsi :



Les résultats de cette oxydation peuvent être rapprochés de ceux obtenus par J. Jarousse ([2]) sur d'autres cétolactones et confirment la structure (III).

3. L'éther séparé après le traitement par le bicarbonate de potassium et la soude diluée abandonne par évaporation un résidu cristallisé formé de deux corps que nous avons laborieusement séparés par différence de solubilité dans l'alcool.

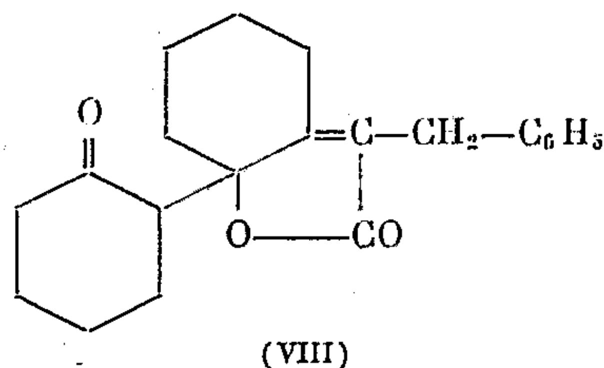
Le premier produit obtenu, purifié par plusieurs cristallisations dans l'alcool dilué F 90-91° est identique à la lactone diéthylénique (VII) obtenue par J. Kristensen ([1]) par déshydratation acéto-chlorhydrique à chaud de l'acide α-alcool γ-cétonique (I) :



(VII)

Le mélange des deux corps n'accuse pas d'abaissement de point de fusion. L'oxydation permanganique en solution alcoolique ou acétonique donne de l'acide phénylpyruvique, ce qui confirme la structure.

Le deuxième composé obtenu à partir des solutions alcooliques après séparation du précédent produit, purifié de nombreuses fois F 114°, répond analytiquement à la constitution $C_{21}H_{24}O_3$; il est difficilement hydrolysé par la soude en milieu alcoolique. Des essais de titrage par retour ont donné des nombres inconstants pour le P. M. : 339, 328 (théorie : 324). La détermination du P. M. par cryoscopie dans l'acide acétique a donné comme valeur 336. L'oxydation permanganique en milieu alcoolique est lente et donne de l'acide phénylpyruvique en partie lui-même oxydé par le réactif. Nous proposons pour ce composé la structure (VIII) correspondant à l'union de deux molécules de cyclohexanone et d'une molécule d'acide phénylpyruvique :



(VIII)

(*) Séance du 9 juin 1958.

([1]) P. Cordier et J. Kristensen, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 908; J. Kristensen, *Thèse Doct. Pharmacie*, Strasbourg, 1955.

([2]) J. Jarousse, *Thèse Doct. ès-sciences Phys.*, Paris, 1937.

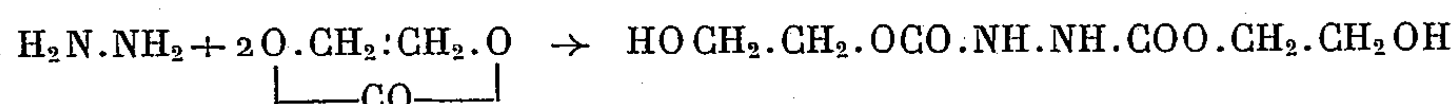
(*Faculté de Pharmacie de Strasbourg.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du carbonate d'éthylène sur l'hydrazine.*

Note de MM. **Raymond Delaby**, **Robert Damiens** et M[lle] **Marie-Louise Capmau**, présentée par M. Marcel Delépine.

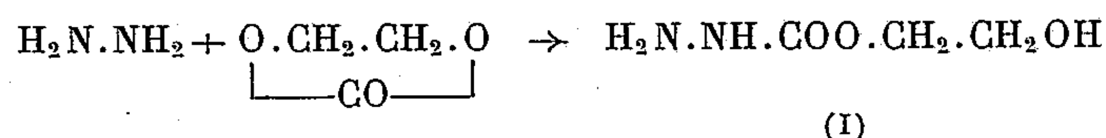
Les auteurs décrivent le produit de la réaction de quantités stoechiométriques de carbonate d'éthylène et d'hydrazine. Ils indiquent quelques propriétés du carbazate de β-hydroxyéthyle ainsi préparé.

En 1952, l'un de nous avait, en collaboration avec P. Chabrier et H. Najer (1), indiqué que le carbonate d'éthylène (ou carbonate de glycol) se fixait sur l'hydrazine en formant un composé symétrique, le bis-(carbamate de β-hydroxyéthyle) :



L'interaction de quantités stoechiométriques de réactifs n'entrait pas dans le cadre des recherches alors entreprises et n'avait pas été envisagée.

Nous avons soumis le carbonate d'éthylène (1 mol-g) à l'action de l'hydrate d'hydrazine (1 mol-g), sans solvant, à basse température (0°) et pendant quelques heures. Le mélange, d'abord liquide, se prend en une masse blanche qui est recristallisée dans l'éthanol absolu : F 84°; E_{15} 174°. Les analyses élémentaires sont en accord avec la formule du carbazate de β-hydroxyéthyle (I) :

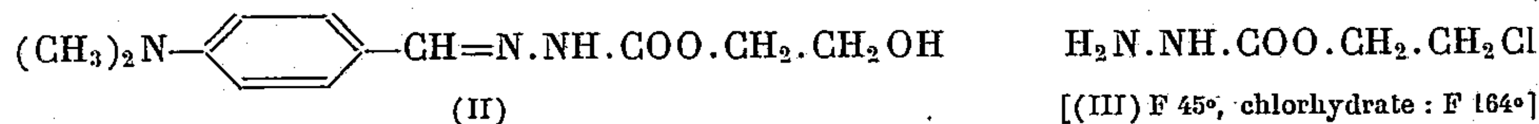


dont le chlorhydrate est un sel bien cristallisé, F 135°.

La formule du produit obtenu est confirmée par ses propriétés :

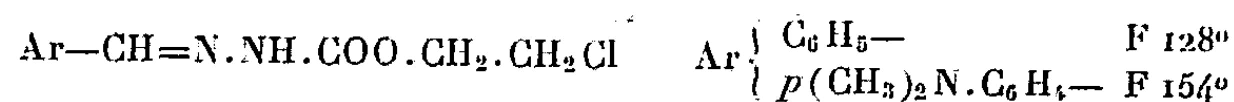
— Avec le *p*-diméthylaminobenzaldéhyde, en solution alcoolique et à chaud, il y a formation d'un dérivé iminé (II) F 151°;

— Le chlorure de thionyle conduit, avec un mauvais rendement, à l'ester chloré (III) : le caractère réducteur du carbazate de β-hydroxyéthyle, qui se manifeste vis-à-vis de solutions d'iode en particulier, provoque la décomposition de la majeure partie du chlorure de thionyle avec formation, entre autres produits, d'un précipité de soufre.



Une meilleure préparation de l'ester chloré (III) consiste à faire agir le chlorocarbonate de β-chloréthyle sur l'hydrazine en large excès et à basse température (—15°). On opère sous agitation et dans l'éther.

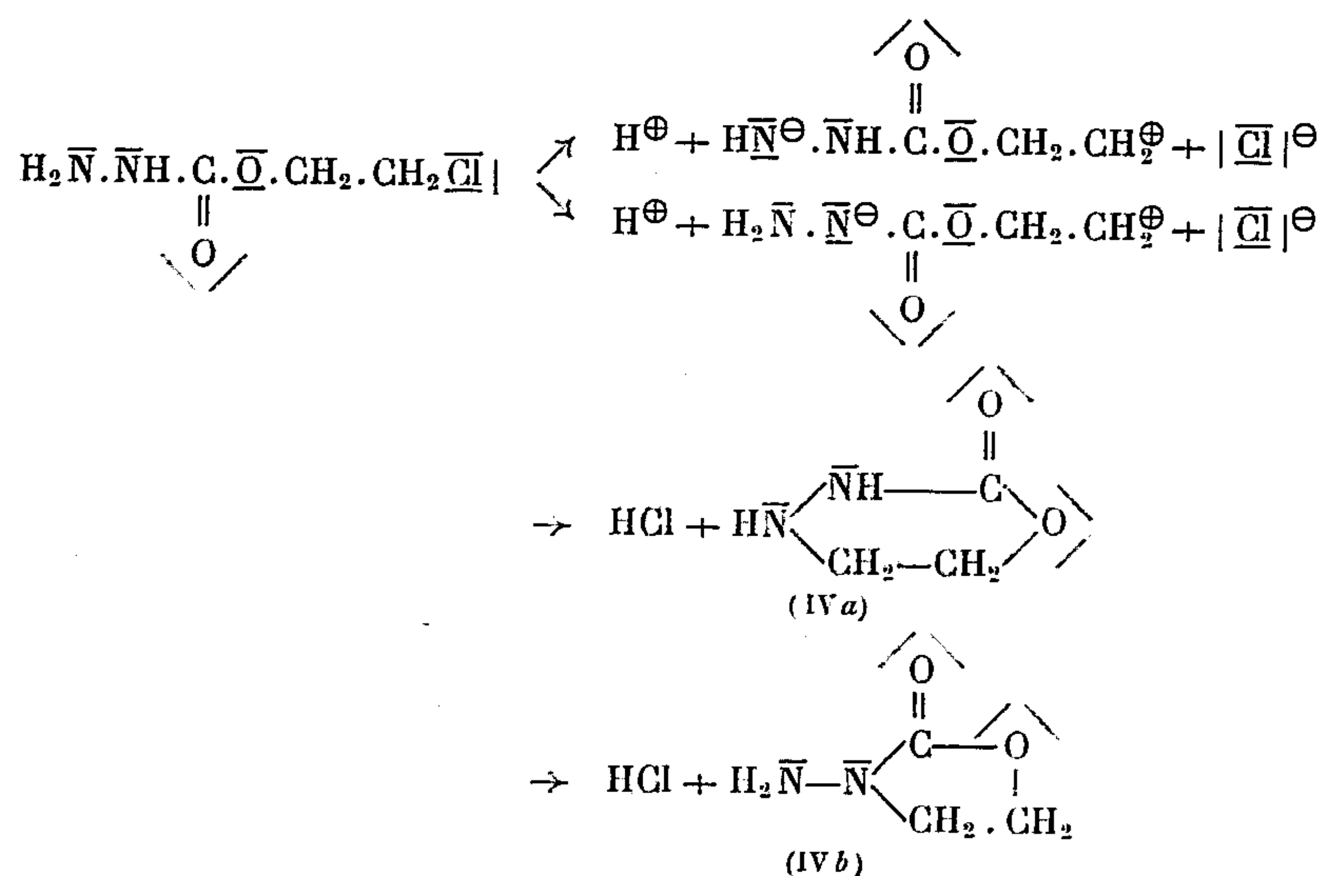
Le carbazate de β-chloréthyle (III) fournit des dérivés iminés avec les aldéhydes aromatiques,



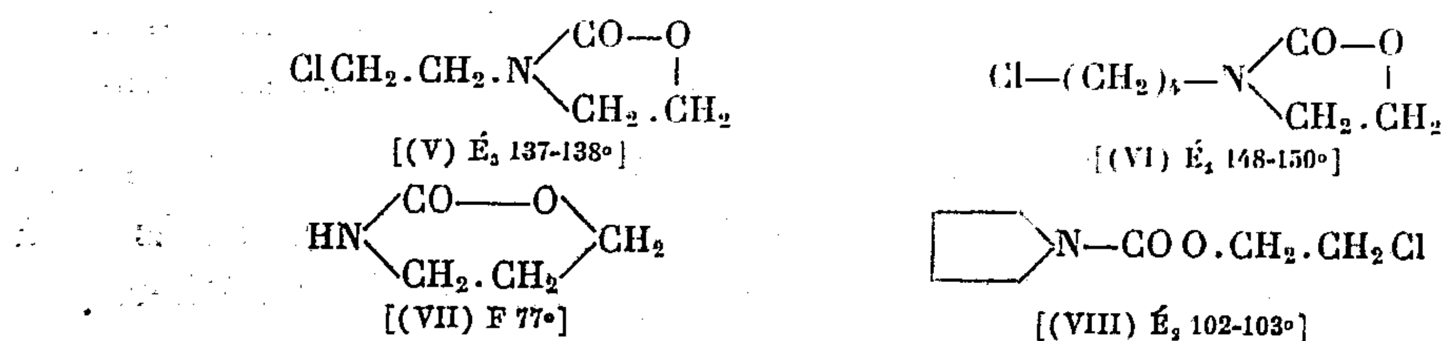
et un azide stable ($É_3$ 53°) par action de l'acide nitreux,



Traité par l'éthylate de sodium, le carbazate (III) perd les éléments d'une molécule d'acide chlorhydrique en fournissant, avec un rendement quantitatif, un composé hétérocyclique (F 34°) pouvant être représenté par l'une des deux formules (IV *a*) ou (IV *b*) selon que le proton est enlevé à l'azote aminé ou à l'azote amidé :

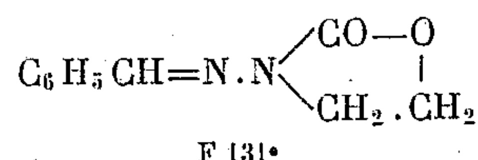


L'étude spectrale infrarouge du composé obtenu montre une bande —CO— à 1 755 cm^{-1} qui se retrouve dans cette position pour toutes les oxazolidones étudiées (par exemple, N-β-chloréthyloxazolidone V ou N-δ-chlorbutyloxazolidone VI). Lorsque le groupement carbonyle est compris dans un cycle azoté à six sommets ([2]), comme dans la tétrahydro-oxazine-1.3 one-2 (VII), la bande d'absorption correspondante est décalée vers les grandes longueurs d'onde (1680 cm^{-1}). Enfin, les carbamates tels que (VIII) présentent une bande —CO— vers 1700-1705 cm^{-1}.



La comparaison de ces résultats conduit à adopter, comme très vraisemblable, la formule (IV *b*) correspondant à la N-amino-oxazolidone.

Nous nous sommes efforcés de confirmer cette hypothèse par l'examen des propriétés chimiques du dérivé. C'est ainsi que la condensation avec le benzaldéhyde à chaud et sans solvant conduit à un dérivé iminé avec élimination d'une molécule d'eau :



La formation de ce composé ne paraît compatible qu'avec la formule (IV *b*).

(1) R. DELABY, R. CHABRIER et H. NAJER, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2374.
(2) R. DELABY, R. DAMIENS et Mme G. d'HUYTEZA, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 674.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude d'(hydroxyéthylidène) dihydroanthranols. Sur le mécanisme des migrations anionotropiques transannulaires.* Note (*) de MM. **GUY RIO** et **PIERRE-JEAN CORNU**, transmise par M. Charles Dufraisse.

Un mécanisme de transfert électronique concerté circulaire permet d'expliquer les particularités (stéréospécificité notamment) des réactions de migration anionotropique transannulaire subies par les alcoylidène-9 dihydro-9.10 anthranols-10.

On admet, en général (1), (2), (3), que le mécanisme des migrations anionotropiques transannulaires, chez les alcoylidènedihydroanthranols, I, comporte la formation intermédiaire de carbocations, II *a* (ou ions carbénium [(4), p. 94]). On suppose que ceux-ci réagissent ensuite sur l'acide, ou sur le solvant, sous la forme mésomère II *b*, qui possède un noyau central aromatique.

Il faut remarquer que, si les deux restes R et R′, liés au carbone alcoylidénique du corps initial, I, sont différents, ce corps est dissymétrique (dissymétrie du type allénique), bien qu'il ne possède pas de carbone asymétrique. Dans ces conditions, le produit final, III, qui, lui, possède un carbone asymétrique, est, lui aussi, évidemment dissymétrique.

1. La présence d'un centre d'asymétrie dans un des deux radicaux différents, R ou R′, devrait alors permettre au composé alcoylidénique I d'exister sous deux formes diastéréoisomères. Le produit final III posséderait également deux diastéréoisomères.

Dans ce cas, *chacun* des deux diastéréoisomères initiaux devrait conduire, si le mécanisme ci-dessus était correct, à des quantités égales des *deux* diastéréoisomères finaux. En effet, l'anion Z^- du réactif acide ZH peut s'introduire de l'un ou de l'autre côté du plan formé par les trois liaisons du carbocation II *b*.

Notre étude des dérivés d'un diquinol anthracénique possédant une triple liaison nous a amenés à examiner un tel problème.

L'(hydroxy-2' phényl-2' éthylidène)-9 dihydro-9.10 anthranol-10, V *a*, $C_{28}H_{22}O_2$, a été obtenu, sous une seule forme seulement, F_{inst} 163-164°, par réduction du corps cétonique correspondant, IV (5), par le borohydrure de potassium ou l'isopropylate d'aluminium.

Le carbocation intermédiaire serait représenté par la formule VI *a*. Il devrait conduire à des mélanges de dérivés des deux diols, érythro, VII, et thréo, VIII *a*, que nous avons décrits précédemment (6). Il pourrait, en outre, fournir la cétone XIII (5), (6) par migration d'un hydrogène (avec son doublet) et perte d'un proton.

Contrairement à notre attente, les réactifs acides (ClH, BrH, CH_3CO_2H) ont agi de manière stéréosélective, chacun ne fournissant qu'un seul corps, c'est-à-dire un dichlorure, un dibromure et un diacétate. De plus, ces trois corps appartiennent à la même série, en fait la série thréo. Il s'agit du dichlorure VIII *b*, du dibromure VIII *c* et du diacétate VIII *d*, déjà préparés en même temps que le diol correspondant (6). Nous n'avons pas entrevu, dans ces réactions, les stéréoisomères érythro.

Ces résultats semblent indiquer que la configuration stérique du carbone asymétrique serait fixée par celle du système asymétrique initial. Par suite, à un diastéréoisomère donné du corps initial V *a*, correspondrait obligatoirement un seul diastéréoisomère final, appartenant soit à la série érythro, VII, soit à la série thréo, VIII. Dans le cas particulier, le corps V *a* ayant fourni le thréo, VIII, le stéréoisomère, encore inconnu, de V *a* devrait conduire à un dérivé du diol érythro, VII.

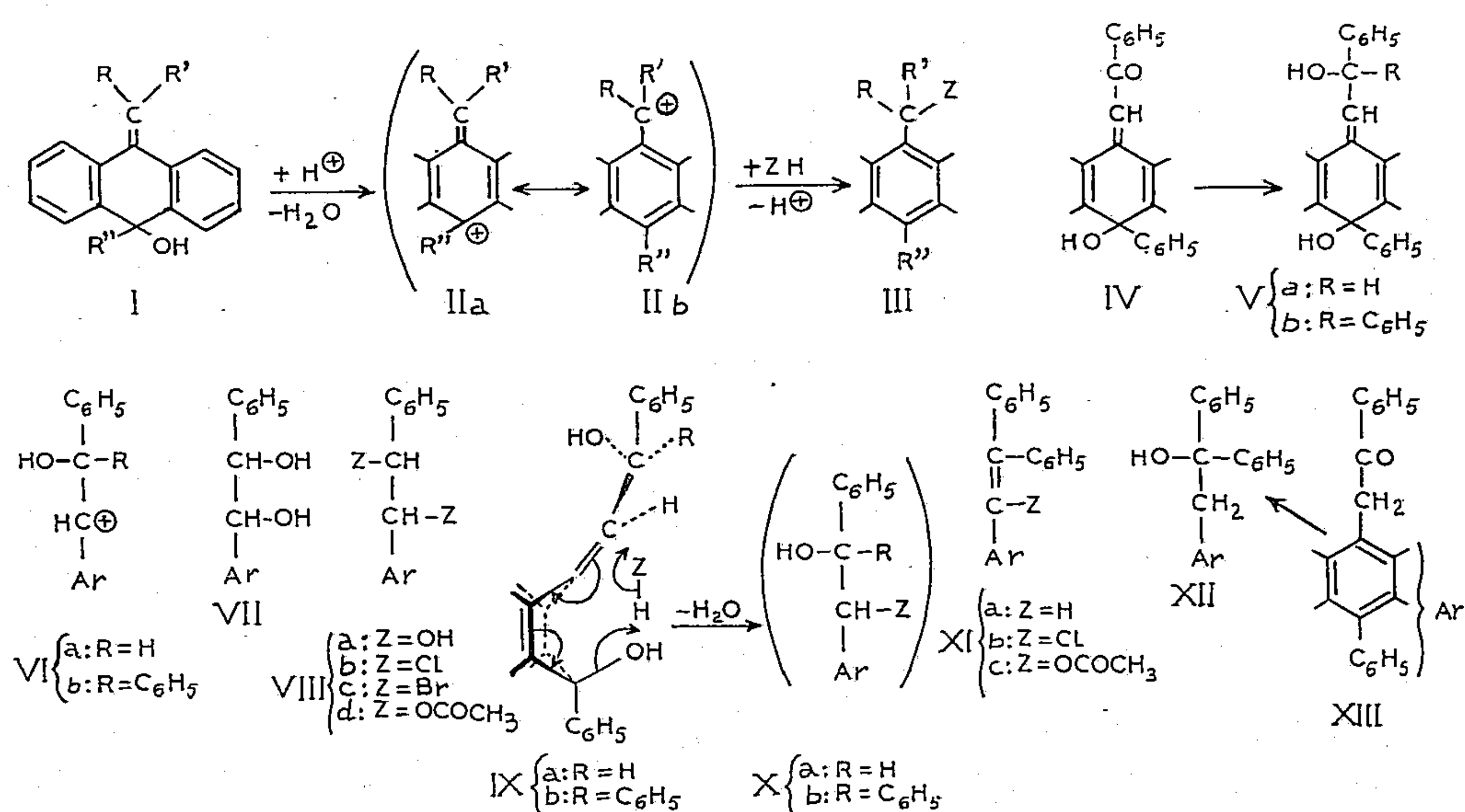
Nous sommes donc amenés à abandonner l'hypothèse d'un carbocation intermédiaire.

Il existe une autre interprétation. En effet, si la partie anionique de l'acide ne réagit que d'un seul côté du plan du carbone alcoylidénique, il ne pourra se former qu'un seul corps. C'est ce que produirait le mécanisme de transfert électronique concerté circulaire [(4), p. 304] qui est représenté par des flèches sur la formule IX *a*. Dans celle-ci, la conformation du squelette dihydroanthracénique est telle que la liaison entre le carbone 10 et l'hydroxyle est à peu près perpendiculaire à l'axe des carbones méso. La construction des modèles moléculaires de Stuart montre que l'écartement entre l'oxygène de l'hydroxyle en 10 et le carbone alcoylidénique permet d'insérer une molécule d'hydracide, ou l'hydroxyle de l'acide acétique. L'acide peut ainsi réagir simultanément par ses deux extrémités réactives, en donnant un monoester de diol, X *a*; celui-ci serait ensuite complètement estérifié pour donner un diester, sans inversion de configuration [(4), p. 442].

Dans l'autre conformation possible, non représentée, du composé

hydroxyéthylidénique V *a*, la liaison carbone-hydroxyle serait à peu près dans l'axe des carbones méso, et l'hydroxyle serait alors trop éloigné du carbone alcoylidénique.

2. Le même mécanisme, mais avec des conséquences différentes des précédentes, peut être envisagé pour expliquer les transformations que les acides font subir à un autre composé hydroxyéthylidénique, V *b*, celui-ci dépourvu de carbone asymétrique. Le corps, $C_{34}H_{26}O_2$, F_{inst} 162-163°, résulte de l'action du phényllithium sur la cétone éthylénique IV.



Les acides chlorhydrique et acétique le transforment en les composés éthyléniques XI *b*, $C_{34}H_{23}Cl$, F_{inst} 196-197° (bloc d'or), et XI *c*, $C_{36}H_{26}O_2$, F_{inst} 203-204°. Les structures de ces éthyléniques ont été démontrées par les réactions suivantes.

Le dérivé chloré XI *b* donne l'ester acétique XI *c* par chauffage avec de l'acétate de potassium en solution acétique, ce qui dénote d'ailleurs une réactivité anormale pour un tel halogénure éthylénique. Il est réduit, par le zinc et l'acide acétique, en l'hydrocarbure XI *a*, $C_{34}H_{24}$, F_{inst} 210-211°. Celui-ci est obtenu également par déshydratation acide du carbinol XII, $C_{34}H_{26}O$, F_{inst} 191-192°, qui provient lui-même de la réaction du phényllithium sur la cétone XIII.

Dans ce cas également, la formation d'un carbocation, apparaissant au niveau du carbone alcoylidénique (formule VI *b*), est peu vraisemblable. Elle pourrait en effet provoquer, notamment, la migration de l'un des deux phényles de 2′ en 1′.

On peut supposer que le corps hydroxyéthylidénique V *b* est transformé

directement (formule IX *b*) en un intermédiaire, non isolé, X *b*. Celui-ci, sans doute parce qu'il possède un hydroxyle tertiaire, serait facilement déshydraté, en formant un composé éthylénique, XI.

Il est vraisemblable que d'autres réactions de migration anionotropique transannulaire, en série anthracénique, sont également justiciables de mécanismes de transfert électronique concerté circulaire.

(*) Séance du 9 juin 1958.

(1) G. M. Badger et R. S. Pearce, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 2314; G. M. Badger, *ibid.*, 1952, p. 1175.

(2) R. Brisson, *Ann. Chim.*, (12), 7, 1952, p. 356.

(3) G. Rio, *Ann. Chim.*, (12), 9, 1954, p. 211, 219, 220.

(4) J. Mathieu et A. Allais, *Principes de synthèse organique* (Collection L. Velluz), Masson et Cie, Paris, 1957.

(5) G. Rio et P.-J. Cornu, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 523.

(6) G. Rio et P.-J. Cornu, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 83.

GÉOLOGIE. — *Flore fossile et structure du bassin houiller de Messeix (Puy-de-Dôme)*. Note (*) de M. **André Vandenberghe**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Le bassin houiller de Messeix comporte cinq couches (Amélie, Intermédiaire, Sainte-Barbe, Saint-Philippe et Saint-Pierre) réparties sur une épaisseur totale d'environ 400 m. Neuf sondages de recherche, effectués de 1954 à 1956, ont permis d'apporter des précisions sur la structure et la paléontologie de ce bassin.

1. Caractères paléontologiques. — De nombreuses espèces ont été trouvées (1) :

Pécoptéridées : *Pecopteris plumosa-dentata* Corsin, *P. bioti* Brong., *P. platoni* Grand'Eury, *P. bucklandi* Brong., *P. pseudobucklandi* Andræ, *P. densifolia* Gœpp., *P. polymorpha* Brong., *P. cyathea* Schl., *P. lepidorachis* Brong., *P. paleacea* Zeill., *P. daubreei* Zeill., *P. hemitelioides* Brong., *P. candollei* Brong., *P. unita* Brong., *P. feminæformis* Schl., *P. monyi* Zeill., *P. oreopteridia* Schl., *P. integra* Andræ, *P. elaverica* Zeill.

Aléthoptéridées : *Alethopteris grandini* Brong., *A. minuta* Zeill., *Callipteridium pteridium* Schl., *C. gigas* Gutb.

Neuroptéridées : *Linopteris germari* Giebel, *L. brongniarti* Gutb., *Odontopteris reichi* Gutb., *O. minor-zeilleri* Pot., *O. minor* Brong., *O. genuina* Grand'Eury, *O. brardi* Brong., *O. crenulata* Brong., *O. obtusa* Brong.

Marioptéridées : *Dicksonites pluckeneti* Schl., *Pseudomariopteris ribeyroni* Zeill., *P. busqueti* Zeill., *Mariopteris* cf. *rotundata* Huth.

Sphénopteéridées : *Ovopteris pecopteroides* Landeskr., *Sphenopteris matheti* Zeill.

Calamariées : *Calamites suckowi* Brong., *C. cisti* Brong., *C. cruciatus* Sternb., *Annularia* sp., *A. stellata* Schl., *A. sphenophylloides* Zenker, *Asterophyllites equisetiformis* Schl., *Macrostachya infundibuliformis* Brong., *Calamostachys tuberculata* Sternb.

Sphénophyllées : *Sphenophyllum longifolium* Germar, *S. oblongifolium* Germar et Kaulfuss.

Sigillariées et Lépidodendrées : *Stigmaria ficoides* Sternb., *Lepidophyllum majus* Brong.

Cordaitales : *Cordaites lingulatus* Grand'Eury, *C. foliolatus* Grand'Eury.

Dans une étude antérieure, Bergounioux, Doubinger et Sandre [2], cités par Jean Letourneur [3], avaient signalé une partie de cette flore, et, en outre, la présence de *Neuropteris planchardi* Zeiller et *Poacordaites linearis* Grand'Eury. Abstration faite de ces deux dernières espèces que je n'ai retrouvées ni en surface, ni dans les sondages, cette flore ne présente pas de variation notable sur les 400 m d'épaisseur du Houiller de Messeix. *Elle peut être considérée comme caractéristique du Stéphanien moyen* (*Stéphanien B*).

2. Structure du bassin. — Par ailleurs, les sondages ont mis en évidence l'allure tectonique du gisement.

Dans sa partie Nord, le bassin de Messeix constitue, malgré quelques petites failles peu importantes, un synclinal très régulier, reposant sur les micaschistes. Dans sa partie Sud, il est limité à l'Ouest par la grande faille du sillon houiller qui met en contact Stéphanien et granite dont la limite commune, fortement déversée, rend la structure du bassin sensiblement monoclinale dans cette région. Ce déversement de la bordure Ouest du sillon houiller était jusqu'à présent inconnu à Messeix.

(*) Séance du 9 juin 1958.

(1) Les déterminations ci-dessous ont été revues par M. Paul Corsin.

(2) Bergounioux, Doubinger et Sandre, *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 1016.

(3) J. Letourneur, *Bull. serv. carte Géol. Fr.*, n° 51, 238, 1953, p. 98-126.

(*Service Géologie et Gisement des Charbonnages de France.*)

GÉOLOGIE. — *Le niveau quaternaire marin de* 95 m *dans la région de Monaco.* Note (*) de MM. **Eugène Bonifay, Georges Iaworsky** et **Paul Mars**, présentée par M. Jean Piveteau.

En 1946, M. Thoral signalait la découverte d'un témoin de Quaternaire marin à Monaco, boulevard de Belgique, à l'altitude de + 95 m [1].

Ce gisement n'avait été visible que grâce aux travaux effectués pour la construction du nouveau château d'eau, et n'avait pu être revu depuis lors.

Nous avons observé deux nouveaux gisements de ce niveau marin, l'un au n° 30 du boulevard de Belgique (Monaco), à 300 m à l'Est du gîte précédent, l'autre à la rue de la Source (Beausoleil, Alpes-Maritimes), à quelques centaines de mètres encore plus vers l'Est.

1° *Au boulevard de Belgique* nous avons relevé la stratigraphie suivante :

— sur le substratum de marnes secondaires, un grès coquillier extrêmement dur, puissant de 0,50 à 0,70 m, passe vers le Nord à un conglomérat de galets bien roulés (cordon littoral);

— sur le grès marin se trouvent des sables éoliens d'origine marine, altérés par un sol rouge épais de 0,50 à 1,50 m;

— le sol rouge est recouvert par deux niveaux de grès dunaires très cimentés, de couleur rougeâtre, puissants au total de 2 à 3 m; ils sont séparés par une lame de sables meubles passant localement à un éboulis;

— enfin la série visible en ce point se termine par un éboulis de calcaires anguleux mêlé à une terre rouge vif.

Tout cet ensemble, sol rouge et grès dunaire, correspond aux brèches rouges signalées par M. Thoral au-dessus des grès marins. Ils sont antérieurs aux grès jaunes dunaires qui recouvrent le gîte du réservoir d'eau de Monaco, sur les brèches rouges.

Le grès marin de la base de la série quaternaire est riche en fossiles, très difficiles à dégager à cause de la dureté de la roche dans laquelle ils sont prises; nous avons pu cependant y déterminer les espèces suivantes : *Patella ferruginea* Lmk., *Diodora græca* (L.), *Monodonta turbinata* (Born), *Gibbula* sp., *Mitrella gervillei* (Payr.), *Conus ventricosus* Gm., *Arca* sp., *Mytilus* sp., *Loripes lacteus* (L.), *Cardium tuberculatum* L.

Dans le grès dunaire nous avons retrouvé plusieurs exemplaires de l'*Helix pareti* Issel (= *H. Monacensis* Rambur), ainsi qu'un autre hélicidé indéterminable.

2° *A la rue de la Source* (Beausoleil), aux limites de la Principauté de Monaco, les terrassements en cours pour la construction d'un immeuble nous ont révélé l'existence d'un autre gisement marin, exactement au même niveau que ceux du boulevard de Belgique. La stratigraphie est la suivante :

— Sur les marnes secondaires un grès marin très riche en coquilles a une puissance de 1,50 m. Il passe, un peu plus haut, à un conglomérat de galets. Localement, le grès est redressé presque à la verticale (75 à 80°), sans doute par des mouvements de masse des marnes sur lesquelles il repose. Il est ici un peu moins cimenté qu'au boulevard de Belgique, et entrecoupé de passées sableuses avec quelques galets bien émoussés;

— Le grès marin passe vers le haut à un sol rouge d'altération, très

argileux, puissant de 1,50 m environ. La partie inférieure du sol rouge affecte le grès et les sables marins; la partie supérieure est colluviée et contient de petites coquilles de gastéropodes terrestres indéterminables car très mal conservés;

— Sur le sol rouge se trouvent 5 à 6 m de lœss extrêmement fins entrecoupés de deux petits cailloutis de solifluxion;

— Enfin un éboulis puissant de 10 à 15 m surmonte le tout.

Les grès marins nous ont donné les espèces suivantes : *Patella ferruginea* Lmk., *Patella cœrulea* L., *Cantharidus exasperatus* (Pen.), *Monodonta turbinata* (Born.), *Astræa rugosa* (L.), *opercules*, *Rissoa costata* Desm., *Bittium reticulatum* (Da C.), *Scala* sp., *Cerithium vulgatum* Brug., *Trivia arctica* (Pult.); nombreux moules internes de petits gastéropodes; *Dentalium* sp., *Loripes lacteus* (L.), très abondant; pinces de crabes, spicules d'oursins, dents de poissons.

Nous avons donc la certitude qu'il existe des témoins d'un niveau marin à + 95 m dans la région de Monaco. Les dispositions littorales visibles dans les gisements indiquent qu'il s'agit bien d'une plage, témoin du stationnement de la mer à ce niveau.

Les éléments de datation ne permettent pas, pour l'instant, de conclusion certaine. Le sol rouge présent sur chacun des lambeaux de cette plage date de la même période interglaciaire que la plage elle-même. Le lœss superposé au grès marin de la rue de la Source paraît, par son faciès, se rapprocher des lœss rissiens de Provence occidentale. La faune recueillie dans le grès de plage est banale; le seul élément intéressant est la *Patella ferruginea* qui, jusqu'à présent, était considérée comme apparaissant au Tyrrhénien : nous la voyons ici dans un ensemble nettement plus ancien, par sa position altitudinale, en une région où le Tyrrhénien à Strombe est bien caractérisé à un niveau beaucoup plus bas.

Cette ligne de rivage de + 95 m ne peut être actuellement attribuée avec certitude à aucun des niveaux classiques de la Méditerranée occidentale. On peut seulement affirmer qu'elle est antérieure au Tyrrhénien classique à *Strombus bubonius*, et plus récente que le Pliocène qui est aussi représenté dans ces régions.

(*) Séance du 19 mai 1958.

(1) M. THORAL, *C. R. Som. Soc. Géol. de France*, janvier 1946.

(Musée d'Histoire Naturelle de Marseille et Musée d'Anthropologie préhistorique de Monaco.)

PÉTROGRAPHIE. — *Sur l'altération des phyllades et quartzo-phyllades coblenciens au voisinage de Saint-Mayeux (Côtes-du-Nord).* Note (*) de MM. **Jean Nicolas** et **Charles Legrand**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Au voisinage de Saint-Mayeux (Côtes-du-Nord) l'altération locale des schistes coblenciens, *quartzo-micacés* à chlorite et *chloritoïde*, foncés, riches en fer, a engendré la formation d'une argile blanche constituée presque uniquement par de la kaolinite et du quartz. Le quartz s'y concentre dans les fractions supérieures à 10 μ, tandis que la kaolinite domine dans les fractions inférieures.

Le cœur de l'anticlinal de Saint-Mayeux est constitué par les phyllades et quartzo-phyllades de Villeneuve représentant le Coblencien [1]. Cet étage est composé de schistes généralement bleu foncé admettant quelques bancs de quartzites localement riches en chlorite [2].

Au Sud-Ouest de Saint-Mayeux, de l'autre côté de la route nationale 167, à environ 2 km du bourg (feuille de Pontivy, coordonnées Lambert : 202-374,5), on constate la transformation des schistes foncés coblenciens en une argile sableuse blanche. On retrouve cette argile sur une superficie d'environ 3 ha. L'argile, par endroits, conserve la schistosité des phyllades, elle contient encore des fragments non altérés de celles-ci. Elle provient donc de l'altération sur place des phyllades coblenciennes.

L'examen pétrographique des schistes sains qui affleurent au voisinage du gisement d'argile montre qu'ils sont, à cet endroit, particulièrement riches en chloritoïde disposé sans ordre, le plus souvent perpendiculairement à la schistosité. Ces phyllades sont, de plus, composées par une alternance de lits quartzeux et phylliteux entre lesquels diffuse abondamment de la limonite.

Les phyllades sont des hydro-micas du type hydro-muscovite qui passent, par endroits, à des minéraux de teintes de biréfringence nettement plus faibles qu'on peut attribuer à des chlorites.

1. *L'examen à l'aide des rayons X*, appliqué au schiste sain, confirme l'étude microscopique, puisqu'on voit apparaître sur les diagrammes d'enregistrement les raies caractéristiques des minéraux du groupe de la chlorite, des minéraux micacés et du quartz et, d'une façon particulièrement intense, les raies caractéristiques du chloritoïde.

Le même examen effectué sur l'argile qui en découle permet de constater sur les diagrammes d'enregistrement : 1° la disparition totale des raies de la chlorite et du chloritoïde; 2° la disparition presque totale des raies des minéraux micacés; 3° l'apparition des raies caractéristiques de la kaolinite; 4° la persistance des raies caractéristiques du quartz.

De plus, on constate sur le diagramme de l'argile que la raie à 3,35 Å

du quartz est nettement plus importante que la raie correspondante du schiste sain. Il y a donc, dans l'argile, une augmentation sensible de la teneur en quartz par rapport à celle du schiste.

Le dosage du quartz à l'aide de la méthode que nous avons récemment mise en évidence ([3]) a fourni les résultats suivants :

Schiste foncé de Saint-Mayeux : 18 % de quartz;

Argile de Saint-Mayeux : 51 % de quartz.

Il y a donc une augmentation de l'ordre de 30 % de la teneur en quartz de l'argile par rapport à celle du schiste. Ces résultats sont confirmés par l'analyse chimique qui montre, dans l'argile, une augmentation de la teneur en silice totale identique à celle fournie par le dosage du quartz à l'aide des rayons X.

Les argiles qui dérivent par altération des schistes de Saint-Mayeux sont donc constituées par un mélange de minéraux du groupe de la kaolinite et de quartz. Comme elles contiennent environ 50 % de quartz et que nous pouvons considérer la présence des minéraux micacés comme pratiquement nulle, il ressort qu'elles contiennent environ 50 % de kaolinite.

2. *Fractionnement de cette argile. Étude des différentes fractions.* — Il était intéressant de savoir comment se répartissaient la kaolinite et le quartz dans l'argile et nous avons procédé pour cela à une séparation par tamisage pour éliminer les fractions supérieures à 40 μ, puis par hydro-cyclonage grâce auquel nous avons pu obtenir les fractions suivantes : 10-40, 0-25, 0-10, 0-5 μ. Enfin, une dernière fraction < à 1 μ a été obtenue par super-centrifugation.

Nous avons procédé sur ces fractions à différents essais : l'analyse chimique révèle que la teneur en silice est surtout très importante dans la fraction (10-40 μ) et qu'elle diminue considérablement dans les autres fractions inférieures à 10 μ. Ceci est confirmé par l'examen à l'aide des rayons X puisque les dosages de quartz effectués sur chacune des fractions ont donné les résultats suivants :

10-40 μ	81	% de quartz
0-25 μ	20	»
0-10 μ	17,5	»
0- 5 μ	2,5	»
< à 1 μ	traces	»

La teneur en quartz diminue donc au fur et à mesure que les particules deviennent plus fines. Les fractions les plus riches en kaolinite, comme l'avaient déjà montré les analyses chimiques, sont les fractions inférieures à 10 μ. Le quartz semble particulièrement se concentrer dans la fraction 10-40 μ.

(*) Séance du 9 juin 1958.

(1) E. Jeremine et P. Pruvost, *Bull. Serv. Carte Géol. Fr.*, 53, nº 243, 1955.
(2) P. Pruvost, E. Jeremine et D. Le Maître, *Bull. Serv. Carte Géol. Fr.*, 46, nº 22, 1945, p. 55.
(3) C. Legrand et J. Nicolas, *Bull. Soc. Fr. Céramique*, nº 38, janvier-mars 1958, p. 29-43.

(Laboratoire de Géologie appliquée de la Sorbonne.)

MAGNÉTISME TERRESTRE. — *Sur les variations de direction du champ magnétique terrestre au cours du Quaternaire.* Note (*) de M. **Alexandre Roche**, transmise par M. Charles Maurain.

Les directions d'aimantation observées pour les laves d'Auvergne et de Velay montrent qu'en dehors d'éventuelles variations séculaires, le champ magnétique terrestre au Quaternaire ancien s'écartait notablement de sa direction actuelle aussi bien que de celle qu'il a eue au Pléistocène supérieur.

Les recherches de R. Chevallier sur les laves de l'Etna (1), celles de E. et O. Thellier sur les terres cuites (2) ont étendu à la plus grande partie de la période historique la connaissance des variations de direction du Champ magnétique terrestre.

Pour des périodes plus anciennes, l'étude de l'aimantation de roches volcaniques ou sédimentaires a donné des résultats dont l'interprétation est plus incertaine. Sur la base de diverses observations, plusieurs auteurs ont admis l'hypothèse qu'en dehors de divagations de périodes relativement courtes à l'échelle géologique, la direction du champ terrestre n'avait pas fondamentalement varié depuis le Miocène, et qu'en un lieu quelconque la direction obtenue en faisant la moyenne des directions d'aimantations de roches mises en place dans un intervalle de temps de quelques milliers d'années, et *a fortiori* dans un intervalle de temps plus considérable, est identique à celle du champ résultant de l'action d'un dipôle géocentrique dont l'axe coïnciderait avec l'axe actuel de rotation de la Terre (3), (4).

Les faits montrent que la réalité est plus complexe.

Nous disposons, pour deux périodes du Quaternaire, en Auvergne et en Velay, de formations volcaniques bien datées, en nombre suffisant pour que les moyennes obtenues soit significatives. Pour chacune de ces deux périodes, nous avons tenu compte de toutes les formations dont l'aimantation, stable et cohérente, peut être considérée comme thermorémanente. Nous avons, par contre, écarté toutes les laves magnétiquement instables ou entachées d'aimantations rémanentes isothermes.

La plus récente de ces deux périodes correspond à l'édification de la chaîne des Puys. Elle couvre l'ensemble du Pléistocène supérieur ; ses limites probables sont — 50 000 à — 6 000 ans (5).

Dix formations [Puy de Dôme, Clierzou, Sarcouy, Petit Puy de Dôme (2 coulées), la Nugeyre (2 coulées), Tartaret, Gravenoire, Beaumont] étudiées par B. Brunhes et P. David, E. et O. Thellier, G. Grenet ou nous-même répondent aux conditions magnétiques imposées. La moyenne des valeurs trouvées pour les directions de l'aimantation est : inclinaison : + 62°; déclinaison : 7° Ouest.

Elle est très voisine de la direction du champ magnétique actuel dans la zone considérée : inclinaison : + 62°; déclainaison : 6° Ouest.

La plus ancienne de ces deux périodes correspond à l'émission des basaltes des Plateaux au Quaternaire ancien.

Huit formations [Mont Coupet, Dolaison, Fouragettes (2 coulées), Pontfarein, la Roche Noire, la Malouteyre, Brives-Charensac] répondent aux conditions imposées. Elles ne sont pas rigoureusement contemporaines, leur mise en place s'échelonne depuis le Villafranchien supérieur jusqu'au Saint-Prestien. Leur âge moyen est estimé à un million d'années (ordre de grandeur).

Ces formations, dont l'aimantation a le sens inversé, présentent des déclinaisons toutes de même signe. La moyenne des valeurs trouvées pour les directions de l'aimantation est : inclinaison : — 63°30′; déclinaison : 26° Est + 180°. Ce dernier résultat permet de penser qu'en dehors des variations séculaires, la direction du champ terrestre en un lieu a pu présenter, et pendant des temps très longs, des écarts systématiques avec la direction moyenne telle qu'on peut la définir d'après les observations relatives à la période historique.

Ces résultats doivent être rapprochés d'observations récentes faites au Japon ([6]). Elles sont relatives au groupe volcanique Omuro-Yama contemporain de la chaîne des Puys et au Volcan Usami contemporain des basaltes des Plateaux.

Si l'on calcule l'orientation du dipôle géocentrique qui, pour chaque période et dans chaque région, créerait un champ de direction identique à la moyenne des directions des aimantations observées, on obtient pour coordonnées du pôle géomagnétique dans l'hémisphère Nord les valeurs suivantes :

Période.	Formation.	Latitude.	Longitude.
Pléistocène supérieur	Chaîne des Puys	84° Nord	50° Ouest
» »	Groupe Omuro-Yama	81° »	32° »
Quaternaire ancien	Basalte des Plateaux	72° »	100° Est
» »	Volcan Usami 1	72° »	86° »
» »	» » 2	64° »	35° »
» »	» » 3	70° »	61° »

Ainsi, pour les mêmes périodes, en France et au Japon, les valeurs sont

concordantes, compte tenu des écarts probables résultant du nombre restreint des formations utilisables.

Ces observations ne contredisent pas l'hypothèse qu'au moins à plusieurs époques du passé la partie principale du champ terrestre était analogue au champ qui résulterait de l'action d'un dipôle géocentrique (7). Mais l'axe d'un tel dipôle n'est pas resté confondu depuis le Miocène avec l'axe actuel de rotation de la Terre; au Quaternaire ancien il faisait avec celui-ci un angle notable (environ 20°) et il est probable que de nouvelles observations permettront d'obtenir pour d'autres périodes des résultats analogues.

(*) Séance du 9 juin 1958.

(1) R. Chevallier, *Ann. Phys.*, 4, 1925, p. 5-162.

(2) E. Thellier et O. Thellier, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1464.

(3) J. Hospers, *Nature*, 173, 1954, p. 1183-1185.

(4) E. Irving, *Geofisica pura e applicata*, 33, 1956, p. 23.

(5) J. Jung, *Géologie de l'Auvergne*, *Mém. Carte Géol. France*, 1946, p. 255.

(6) T. Nagata, S. Akimoto, S. Uyeda, Y. Shimizu, M. Ozima, K. Kobayashi et H. Kuno, *J. Geomag. and Geoelect.*, 9, n° 1, 1957, p. 23-41.

(7) K. M. Creer, E. Irving et S. K. Runcorn, *J. Geomag. and Geoelect.*, 6, n° 4, 1954, p. 163-168.

MÉTÉOROLOGIE. — *Singularité climatologique des îles Crozet.*

Note de M. **Robert Genty**, présentée par M. Donatien Cot.

La date de la récente mission française aux îles Crozet (novembre 1957) a été choisie en fonction de différentes remarques d'ordre climatologique effectuées par les géophysiciens qui fréquentent les Terres Australes depuis bientôt neuf ans. En effet, ceux-ci ont pu constater que les renseignements reçus des îles Marion situées à 2 500 km dans l'Ouest étaient insuffisants pour l'établissement d'une prévision valable du temps aux Kerguelen, ainsi qu'en aval de la grande île Australe, vers l'Est. En appliquant aux observations des îles Marion les règles normales de l'évolution du temps, ils ont été souvent conduits à des déductions très erronées.

C'est donc qu'entre Marion et Kerguelen intervient très probablement un événement nouveau qui modifie le cours normal de la cyclogénèse de Marion. D'après les rares informations émanant des bateaux navigant dans ces régions, une turbulence d'appoint naîtrait systématiquement au voisinage des îles Crozet, c'est-à-dire par 46° de latitude Sud et 50° de latitude Est. Cette remarque amena les météorologistes de Kerguelen à inclure, chaque fois que cela était possible, ce genre d'observations dans les données de prévisions. Les résultats furent tout à fait remarquables. Malheureusement de telles informations ne leur parviennent que spora-

diquement et il ne leur est pas possible d'en tenir systématiquement compte dans les prévisions.

Mais cette remarque garde toute sa valeur pour les géophysiciens intéressés par les Terres Australes françaises. Quelle peut être l'origine de la singularité climatologique des îles Crozet ? L'explication la plus simple est une conjonction de courants d'air chaud descendant du canal de Mozambique et de courants d'air froid remontant du pôle Sud. Ces deux courants présentant des écarts notables de température se rencontrent suivant des directions sensiblement opposées déterminant des zones de turbulences, chargées de nébulosités importantes.

Aussi bien, lorsqu'il s'est agi de lancer une opération de reconnaissance aux îles Crozet l'une des questions posées fut la vérification de l'hypothèse précitée. C'est le choix de l'époque de la mission qui fournit la solution du problème. En admettant cette hypothèse, la meilleure époque de prospection devait être celle où la différence de température entre les courants chauds descendant du Mozambique et les courants froids remontant du pôle Sud passait par un minimum relatif. En excluant la période d'hiver austral où les quarantièmes parallèles sont par ailleurs constamment troublés par des tempêtes procédant la plupart du temps de l'état général de l'atmosphère dans l'hémisphère Sud en cette saison, il restait donc le printemps pour offrir les meilleures conditions de travail.

Réciproquement, si au printemps le climat des îles Crozet comportait nettement moins de nébulosités basses que l'été, il pourrait y avoir là un argument supplémentaire pour la justification de l'hypothèse considérée.

C'est pour cet ensemble de raisons que la mission française quitta Tamatave le 2 novembre 1957 et arriva aux îles Crozet, le 8 du même mois. Sans y trouver le beau temps, la mission qui suivait l'évolution météorologique d'extrêmement près put profiter d'un certain nombre d' « embellies » pendant lesquelles la vitesse du vent tomba au-dessous de 10 m/s, la visibilité atteignit 25 km et le plafond monta jusqu'à plus de 1000 m. Or, les missions officielles qui précédèrent celle du mois de novembre dernier, à savoir l'expédition du *Bougainville* en 1939 et celle du *La Pérouse* en 1949 s'étaient rendues aux Crozet, l'une en décembre et l'autre dans le courant du mois de janvier et ne virent jamais les sommets d'aucune des îles Crozet. En particulier la mission du *La Pérouse* ne bénéficia que d'un plafond maximum de 500 m pendant son séjour dans l'archipel.

Dans ces conditions, sans pouvoir tirer des conclusions valables d'une seule expérience, il est malgré tout utile de préciser que cette observation unique, loin de contredire l'hypothèse de base, objet de la présente Note, semble bien lui apporter une sérieuse confirmation.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Évolution de l'enduit lipidique de revêtement des pommes (variété Calville blanc) au cours de la maturation.* Note (*) de M. **Paul Mazliak**, présentée par M. Raoul Combes.

L'enduit lipidique est extrait à l'éther de pétrole. De la récolte à la maturité, la quantité de lipides rapportée à l'unité de surface de fruit croît; elle décroît au cours de la sénescence. C'est essentiellement le poids de l'huile qui varie. Deux acides gras ont été trouvés dans la cire et cinq dans l'huile. Il apparaît de nouveaux acides dans la fraction huileuse au cours de la maturation des fruits.

La connaissance précise du revêtement lipidique externe des fruits permettrait une meilleure compréhension des échanges gazeux entre l'atmosphère et les tissus profonds. Nous avons suivi l'évolution de ce revêtement lipidique au cours de la maturation de pommes Calville blanc entreposées à + 4° C, condition permettant d'atteindre la pleine maturité quatre mois après la récolte; le mois suivant voit les fruits entrer en sénescence. Des prélèvements de huit fruits ont été faits tous les quinze jours en 1956-1957 et tous les huit jours en 1957-1958.

1. *Recherches quantitatives.* — Les fruits sont pelés et les pelures mises à tremper pendant 16 h, à 50° C, dans la solution suivante : oxalate d'ammonium 16 g, acide oxalique 4 g, eau distillée 1000 g. Les composés pectiques présents entre l'épiderme et le parenchyme sous-jacent sont alors dissous, et l'on peut séparer à la pince des fragments d'épiderme qui sont lavés et séchés à la température du laboratoire. Nous avons calculé la surface épidermique en pesant d'abord 1 cm^2 d'épiderme, puis toute la masse de tissu à traiter.

L'extraction des lipides cuticulaires a été faite avec un appareil de Soxhlet pendant 8 h, le solvant choisi étant l'éther de pétrole (É 35-50° C). Par évaporation du solvant, on obtient l'extrait éthéré total.

Cet extrait est divisé en une fraction huileuse et une fraction cireuse par la méthode de F. E. Huelin et R. A. Gallop [1]. Il est dissous dans ce but dans de l'acétone bouillant (30 ml par gramme de résidu), puis la solution acétonique est portée à 0° C durant une nuit; le lendemain, on voit dans le liquide un abondant précipité blanc qu'on recueille sur filtre : c'est la *cire* qu'on sèche en exsiccateur à vide. Le filtrat est reporté à 0° C pendant quelques heures, ce qui permet de recueillir une petite quantité supplémentaire de cire. Le filtrat est finalement évaporé et le résidu représente la *fraction huileuse.*

Les deux fractions sont pesées et les poids trouvés sont rapportés à l'unité de surface épidermique. Le poids d'extrait éthéré total par unité de surface est calculé en additionnant les poids de cire et d'huile. La figure 1 montre l'évolution quantitative des deux fractions au cours de la matu-

ration : on voit que la quantité de cire à la surface du fruit reste à peu près constante tout au long de la maturation, tandis que le poids de l'huile, au contraire, ne cesse de croître de la récolte à la pleine maturité des fruits. La quantité d'huile initiale se trouve finalement multipliée par cinq environ. Au cours de la sénescence du fruit, la quantité d'huile cuticulaire diminue brusquement. L'extrait éthéré total croît donc jusqu'à un maximum atteint à la pleine maturité, puis décroît au cours de la sénescence.

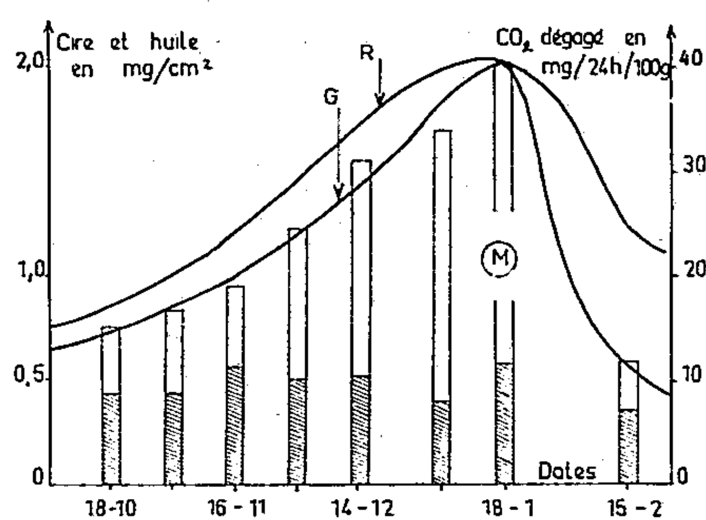


Fig. 1.

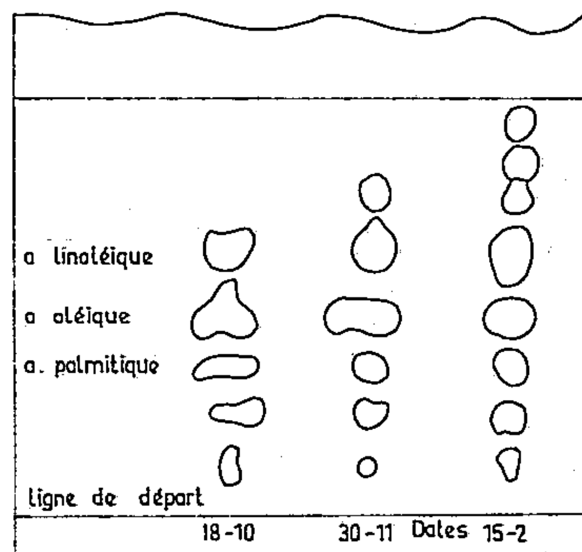


Fig. 2.

Fig. 1. — Évolution des corps gras de revêtement (G) et de l'intensité respiratoire (R) des pommes Calville blanc au cours de la maturation. (M) : pleine maturité. En hachures : cire. En blanc : huile.

Fig. 2. — Chromatogrammes montrant l'augmentation du nombre des acides gras présents dans l'huile, au cours de la maturation.

Nous avons rapproché cette évolution de l'enduit gras des variations de l'intensité respiratoire des pommes au cours de la maturation. N. Soufflot ([2]) a étudié, au laboratoire, les variations d'intensité respiratoire de pommes Calville blanc entreposées à + 4° C. C'est une courbe moyenne traduisant ces variations que nous avons reproduite au-dessus de la courbe d'évolution des corps gras sur la figure 1. On voit que le maximum climatérique a lieu en janvier, et que c'est aussi à cette date que la quantité d'huile est la plus élevée à la surface du fruit.

2. *Recherches qualitatives.* — Les cérides des deux fractions étudiées ont été saponifiées à la potasse alcoolique. Seuls les acides gras ont été étudiés; nous avons utilisé une méthode par chromatographie sur papier [méthode ascendante de H. Hadorn et K. W. Biefer ([3])]. Une feuille de papier Schleicher et Schull n° 2043 *b* est imprégnée d'une phase fixe lipophile (solution d'hydrocarbures paraffiniques provenant de la distillation du pétrole; ébullition comprise entre 180 et 210° C). La feuille égouttée est mise à sécher pendant 20 mn. La phase mobile ascendante est constituée par la solution suivante : acide acétique pur 90 %, eau distillée 10 %. Cette solution est saturée d'hydrocarbures par agitation pendant 15 mn avec la phase fixe dans une ampoule à décantation. De petites quantités des mélanges d'acides gras sont disposées sur la feuille, dissous dans le

benzène. Des acides gras témoins sont également déposés sur la ligne de départ, en solution benzénique. La chromatographie est effectuée à 18° C environ et dure 20 h. Après ce temps, la feuille est séchée 15 mn à 120° C. On révèle les acides gras en plongeant la feuille pendant 15 mn dans une solution d'acétate de cuivre à 0,5 %; les sels de cuivre des acides apparaissent alors en bleu sur le papier. On lave à grande eau, puis on fixe le chromatogramme en le plongeant pendant 5 mn dans une solution de ferrocyanure de potassium à 30 ‰.

Grâce à l'emploi des témoins, nous avons constaté que les acides gras migrent d'autant plus haut qu'ils sont plus légers. En outre, pour une même longueur de chaîne, les acides gras montent d'autant plus haut qu'ils sont moins saturés.

Par cette méthode, nous avons séparé deux acides gras dans la cire : un acide très lourd, ne se déplaçant pas du tout (vraisemblablement *l'acide ursolique* en C_{30}, déjà isolé par C. E. Sando ([4]), et *l'acide oléique*. La présence d'acide oléique est confirmée par l'étude des figures d'évaporation du mélange naturel des acides gras [technique de R. Perron ([5])]. Aucune variation qualitative n'a été mise en évidence pour cette fraction au cours de la maturation.

La fraction huileuse contient au moment de la récolte cinq acides gras (*fig.* 2). Nous avons reconnu avec certitude parmi ces cinq acides, *l'acide oléique;* la présence des acides *palmitique* et *linoléique* est probable.

Au cours de la maturation apparaissent progressivement d'autres acides gras : un sixième d'abord, après un mois d'entreposage, puis deux autres acides au moins, tous plus légers ou moins saturés que les acides initiaux. On peut penser que les lipides de l'huile se scindent ainsi en fragments de plus petite taille moléculaire et peut-être volatils. Ceci expliquerait la diminution de l'huile à la surface du fruit.

(*) Séance du 9 juin 1958.

([1]) F. E. Huelin et R. A. Gallop, *Austral. J. Sc. Res.*, 4, 1951, p. 526-543.

([2]) N. Soufflot, *Mémoire de Diplôme d'Études supérieures Sciences naturelles*, Paris, 1957.

([3]) H. Hadorn et K. W. Biefer, *Travaux de Chimie alimentaire* (Berne), 47, 1956, p. 75-83.

([4]) C. E. Sando, *J. Biol. Chem.*, 56, 1923, p. 457-468.

([5]) R. Perron, *J. des Rech. du C. N. R. S.*, 23, 1953, p. 98-114.

(*Laboratoire de Biologie végétale, Station du Froid, Bellevue, C. N. R. S.*)

HISTOIRE DES SCIENCES. — *Les études anatomiques d'Étienne Geoffroy Saint-Hilaire et de Gœthe et le problème de la méthode en Biologie.* Note (*) de M. **Théophile Cahn**, présentée par M. Roger Heim.

On admet assez généralement que c'est Étienne Geoffroy Saint-Hilaire qui a créé la méthode de l'anatomie comparée et qu'il peut donc être considéré comme le fondateur de cette science (R. Perrier, E. Radl, E. S. Russell, J. Chaine, etc.). Non point que Geoffroy Saint-Hilaire ait introduit des méthodes d'études nouvelles ou même inventé un principe particulier, mais son grand mérite consiste dans l'élaboration et l'énoncé des principes fondamentaux de toute recherche d'anatomie comparée, dans sa compréhension de leur importance respective, plus encore de leur ordonnance hiérarchique, et principalement de leur soumission à une idée générale qui longtemps encore constituera le but ultime de l'anatomie comparée.

L'idée du plan unique des Vertébrés, déjà entrevue par Aristote ainsi que par beaucoup de naturalistes après lui (Buffon, Daubenton, Vicq d'Azyr, pour n'en citer que quelques-uns du XVIIIe siècle), doit, d'après Geoffroy Saint-Hilaire, constituer le but de l'anatomie comparée. Il a énoncé d'autre part la théorie de l'unité de composition qui veut que le nombre des constituants osseux soit le même dans tous les squelettes de tous les Vertébrés. Cette théorie lui permet d'entrevoir la possibilité d'identifier toutes les pièces osseuses du squelette de ces animaux. Pour démontrer la justesse de cette idée, il a introduit dans l'anatomie comparée l'étude systématique de l'état embryonnaire. Depuis des temps anciens les squelettes des animaux étaient comparés à celui de l'Homme. Geoffroy Saint-Hilaire rompt délibérément avec cette attitude et introduit une nouvelle référence; celle-ci n'est pas constituée par un animal ou une espèce donnée; la comparaison des divers animaux entre eux doit, d'après lui, se faire région par région et l'espèce chez laquelle la région qu'on envisage aura le plus grand développement constituera pour celle-là la référence de base. L'application de cette méthode permet à son auteur de montrer aussitôt qu'un développement plus ou moins important d'une unité particulière se répercute obligatoirement sur les unités avoisinantes, qu'il y a un balancement des organes. Ce même examen lui fait apparaître l'importance dans toute recherche anatomique des restes d'organes atrophiés ainsi que des monstruosités. Tous ces principes et toutes ces directives exigeaient, pour être mis en pratique, un lien essentiel : c'est le principe de connexion qui admet qu'un organe est plutôt atrophié, anéanti que transposé; autrement dit, ce sont les connexions avec tous les organes voisins qui constituent le critère par excellence dans l'identification d'une

pièce. Nous devons encore signaler l'esprit géométrique de Geoffroy Saint-Hilaire, dont il a hérité de son protecteur et ami Haüy, et qui préside à toute cette œuvre, pour faire ressortir l'originalité et l'importance de cette méthode.

On n'associe guère Gœthe à ces acquisitions. Or, en lisant les textes publiés par celui-ci, et beaucoup le furent avant ceux de Geoffroy Saint-Hilaire, on est frappé par la similitude des énoncés et par la grande parenté de la forme de leur pensée. Geoffroy Saint-Hilaire ayant un usage de l'anatomie plus grand, on ne sera pas étonné que ses directives pratiques soient plus détaillées et plus précises. Au point de vue théorique, et surtout dans sa conception de l'unité de plan ou du type, comme il le nomme, la conception de Gœthe est plus nuancée et aussi plus juste. On trouvera aussi chez Gœthe une discussion plus serrée pour justifier sa méthode, tant sur le plan doctrinal que sur le plan philosophique. Ce n'est que tardivement, en grande partie à l'occasion de la célèbre discussion académique qui, en 1830, opposa Geoffroy Saint-Hilaire à Cuvier, que Gœthe connut plus en détail l'œuvre de Geoffroy Saint-Hilaire. L'enthousiasme avec lequel il a, dans ses entretiens avec Soret et Eckermann, pris partie pour celui-là montre qu'il s'est rendu compte de leur similitude de pensée. Il nous semble donc justifié d'associer le nom de Gœthe à celui de Geoffroy Saint-Hilaire dans la paternité de la méthode en anatomie comparée.

On n'a guère fait ressortir encore en quoi consiste l'originalité de cette méthode. Sans pouvoir épuiser le problème, ce qui nécessiterait une confrontation des méthodes utilisées dans les différentes branches scientifiques, nous voulons ici ne faire ressortir qu'un point particulier.

Les sciences physiques et chimiques ont surtout progressé lorsqu'on a abandonné la position anthropomorphique, c'est-à-dire lorsqu'on a abandonné la recherche des causes et qu'on a adopté un point de vue empirique. On cherche ainsi dans l'expérimentation à réduire le nombre des variables prévisibles à un minimum et à exprimer tous les facteurs identifiables par des symboles ou des fonctions mathématiques. L'homogénéité de l'ensemble des résultats est suffisante pour exprimer un très grand nombre de phénomènes ainsi étudiés par un très petit nombre de formules. On a transposé cette méthode en biologie. Les phénomènes qu'on y étudie sont plus complexes et se produisent dans un système dont nous ignorons en grande partie les principes de fonctionnement. Pour en aborder l'étude, on considère un phénomène, une propriété ou un processus (la croissance, une fonction, un réflexe, un gène, etc.), on cherche par des expériences variées à se faire une idée sur ses conditions d'apparition, à en donner une représentation mathématique et par cela même à mieux connaître l'organisme qui le produit. Ce premier type d'expérience ne couvre pas la totalité des problèmes que pose la biologie.

Ainsi l'anatomie comparée étudie la forme des animaux. Nous ne connaissons pas d'expression mathématique ou géométrique de cette forme ni les transformations qu'on doit imaginer pour décrire cette ressemblance des animaux qui a frappé les anatomistes depuis longtemps. On est obligé alors de se contenter d'un concept de référence aussi imprécis que celui d'unité de plan ou de type. Pour compenser cette imprécision on doit amplifier l'expérimentation, la faire varier, et, pour donner à ces retours continus à l'observation, une rigueur suffisante, il faut établir des règles et des principes afin d'imposer à la recherche une précision aussi grande que celle que les mathématiques peuvent fournir à la pensée. C'est ce dernier type d'expériences qu'ont élaboré Geoffroy Saint-Hilaire et Gœthe. Le grand développement qu'a pris l'anatomie comparée montre la fécondité de cette méthode pour faire progresser nos connaissances en biologie.

On peut admettre que cette méthode, par la suppression de la tutelle mathématique, par le retour continu à l'observation et à l'analyse qu'elle impose, par la sollicitation de toutes les facultés et de leur coordination avec la marche de la pensée, est supérieure à toute autre pour la solution de problèmes complexes, mais aussi pour le fonctionnement harmonieux de l'organisme et pour son développement. Comme l'a fait remarquer Jacques Duclaux, l'Homme par la science crée une nouvelle nature qui, sans lui, n'aurait jamais existé; ainsi son avenir dépend de ses facultés d'analyse; dans cette perspective aussi cette méthode pourra se révéler utile, spécialement quand l'Homme se penche sur les problèmes si complexes que lui posent ses relations avec ses semblables.

(*) Séance du 9 juin 1958.

PHYSIOLOGIE. — *Recherches sur le mécanisme des lésions vasculaires dans les décompressions explosives.* Note (*) de MM. **François Violette** et **René Senelar**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Lorsque la décompression d'une cabine pressurisée est plus rapide que la décompression pulmonaire des occupants, une surpression transitoire se produit dans le poumon et peut y causer des lésions vasculaires. Nous exposons ici des recherches entreprises à propos des lésions pulmonaires et qui semblent éclaircir le mécanisme général des lésions vasculaires dans les décompressions explosives.

Depuis les recherches de Smith [1] et d'Edelmann [2], on sait que des hémorragies pulmonaires peuvent être observées à la suite de décompressions explosives particulièrement rapides. Les premières études ont montré que l'apparition des hémorragies était en rapport direct avec la

surpression pulmonaire causée par la rapidité de la décompression extérieure.

Mais comment agit cette surpression ? Edelmann (2) a pu montrer qu'il ne s'agissait pas de déchirures primaires du parenchyme pulmonaire accompagnées secondairement d'une déchirure vasculaire. L'un de nous (3) a émis, en 1955, l'hypothèse de l'éclatement de l'extrémité veineuse des capillaires pulmonaires sous l'action d'oscillations rapides et brutales (4/100e de seconde de période, plus de 20 cm de mercure d'amplitude) transmises à partir des veines thoraciques et qu'il a pu enregistrer.

En vue de vérifier cette hypothèse, nous nous sommes proposés de repérer et d'étudier en détail les lésions vasculaires primitives pouvant survenir au cours des décompressions explosives par des techniques histopathologiques.

Notre technique d'étude est celle qui a été décrite en 1951 par Delarue (4). Elle comprend deux temps principaux :

— un temps macroscopique de repérage des lésions;

— un temps microscopique d'étude histopathologique.

Le temps macroscopique comporte les opérations suivantes : injection d'acétylcholine à 0,01 % dans du sérum physiologique à 37° du système vasculaire à étudier. Cette injection est destinée à lever les spasmes vasculaires éventuels de l'animal fraîchement sacrifié. Injection immédiate du système vasculaire à l'aide d'une solution gélatinée de minium à 60°, opaque aux rayons X. Fixation de la pièce dans du formol salé. Coupe et radiographie des différentes sections.

L'injection de minium permet l'étude fine du système vasculaire, le repérage et le prélèvement des zones suspectes, et le passage au temps microscopique qui comporte les colorations classiques habituelles et les colorations spéciales permettant de mettre en évidence les fibres élastiques.

Nous avons ainsi pu étudier séparément, soit le système artériel pulmonaire, soit le système artériel bronchique, soit le système veineux pulmonaire de chiens ayant subi une décompression pulmonaire unique d'une durée d'environ 3/100e de seconde. Le rapport pression initiale/pression finale dont la valeur était de 3,1 nous donnait la certitude d'obtenir une surpression pulmonaire et des lésions histologiques discrètes.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Les radiographies du système artériel pulmonaire et du système des artères bronchiques montrent l'intégrité absolue des vaisseaux et la parfaite netteté des plus fines artérioles précapillaires.

Au contraire, les radiographies du système veineux pulmonaire montrent par endroits de petites images d'empâtement consécutives à des ruptures capillaires. Ces ruptures n'intéressent que les branches post-capillaires,

c'est-à-dire les plus fines du système veineux pulmonaire. On comprend ainsi que les hémorragies soient d'importance réduite.

L'étude histologique confirme et complète l'étude radiographique. Les artères bronchiques et pulmonaires apparaissent histologiquement intactes jusqu'aux artères de moyenne importance. Mais au niveau des artérioles, la couche limitante élastique interne, sans présenter de rupture, apparaît comme moins régulière comme si elle avait subi un commencement de dislocation.

Les veines au niveau de leurs branches post-capillaires présentent fréquemment une dislocation des fibres élastiques de leur couche limitante élastique externe. Dans quelques rares cas, on observe des ruptures complètes de la paroi veineuse avec passage des hématies dans le tissu interstitiel. Dans nos conditions expérimentales, nous n'avons trouvé aucune hémorragie notable.

Ces résultats montrent que des phénomènes hydrodynamiques et du type « coup de bélier » se produisent au cours des décompressions explosives et que leur effet se localise aux limites artérielle et veineuse du lit capillaire pulmonaire. Les artérioles plus solides résistent bien, les veines post-capillaires plus fragiles peuvent, au contraire, être rompues, mais dans les deux cas l'étude histologique montre l'existence d'un effet de dislocation des tuniques vasculaires. Ce qui est valable pour le système vasculaire pulmonaire l'est aussi pour les systèmes vasculaires identiques. On peut ainsi comprendre l'apparition des suffusions hémorragiques observées à l'extrémité des veines cérébrales et tympaniques et relatées par de nombreux auteurs. C'est vraisemblablement un mécanisme analogue qui explique les lésions histologiques du même type observables après décompression explosive sur des extrémités veineuses post-capillaires en contiguïté avec une masse liquidienne importante. On aurait ainsi l'explication des suffusions hémorragiques sous-endocardiques, bien connues depuis Edelmann (²), et aussi de suffusions hémorragiques localisées à l'intérieur de la vessie, que nous avons régulièrement observées, mais qui ne semblent pas encore avoir été signalées dans la littérature.

En somme, l'étude histologique permet une localisation plus précise des lésions dues aux décompressions explosives et une compréhension plus générale de leur mécanisme. Nous espérons orienter nos recherches futures en vue de passer du stade descriptif au stade quantitatif et de déterminer les conditions physiques de décompression mettant avec certitude les êtres vivants à l'abri de toute lésion histologique même minime.

(*) Séance du 9 juin 1958.

(¹) U. S. Air Force Technical Report, 1942.

(²) *J. Aviat. Med.*, 17, 1946, p. 596.

(3) F. Violette, *Thèse Sc.*, Paris, 1955, n° 3.652.

(4) *XVe Congrès Société Intern. Chirurgie*, Lisbonne, 1953, p. 386.

(Centre d'Enseignement et de Recherches de Médecine Aéronautique, Paris.)

ZOOLOGIE. — *Variation des branchiospines dans le genre* Alosa. Note (*) de MM. **Jean Furnestin** et **André Vincent**, présentée par M. Louis Fage.

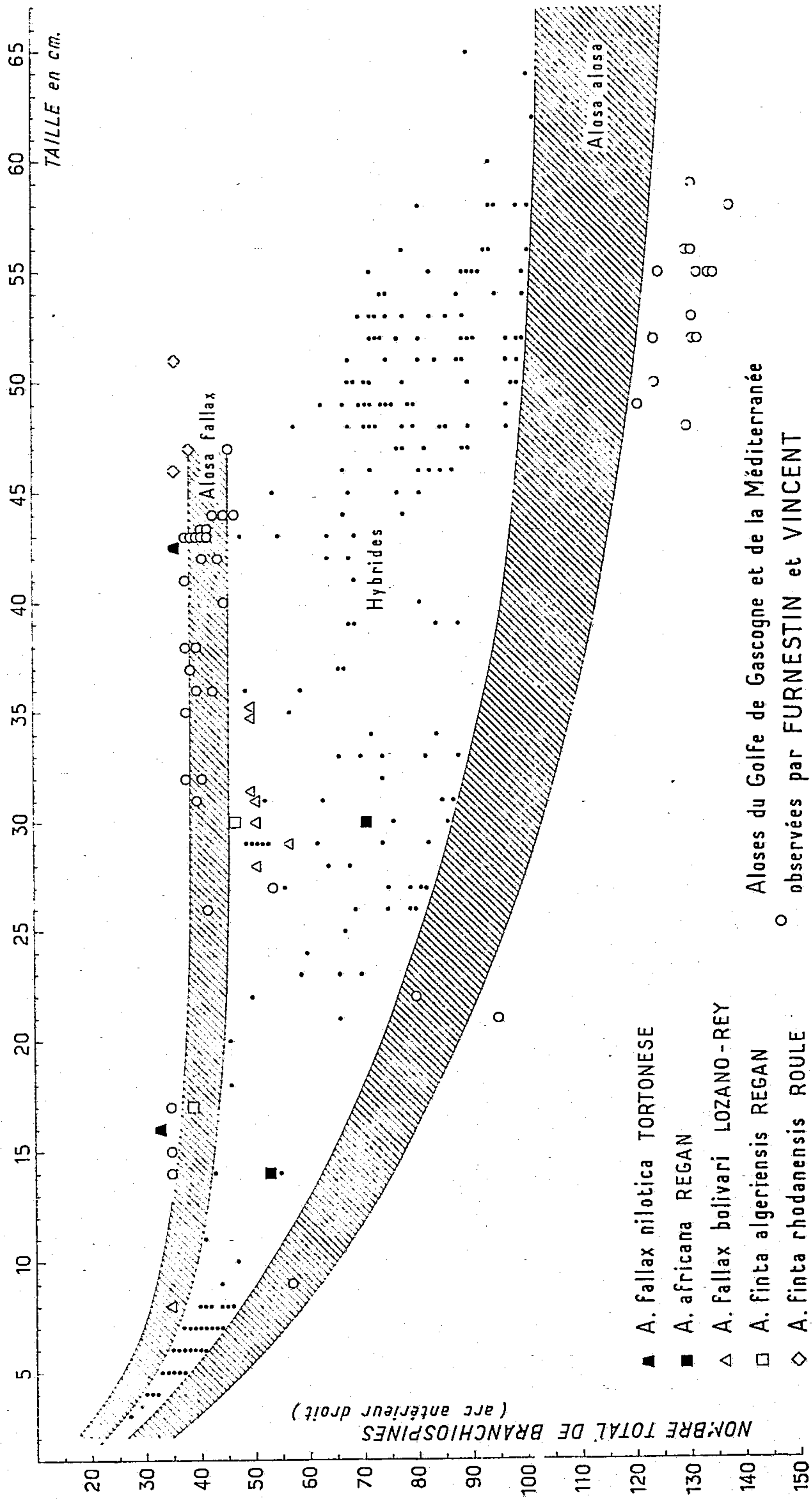
La classification des aloses est assez confuse. En plus d'*Alosa alosa* Lin. (1758) et d'*Alosa fallax* Lacep. (1803) depuis longtemps connues des mers d'Europe, certains auteurs comme Regan, Lozano-Rey, Roule, etc. ont créé d'autres espèces, pour la Méditerranée et pour les côtes d'Afrique du Nord. Roule a même cru devoir faire un sous-genre nouveau, *Paralosa*, dont les espèces et sous-espèces ne seraient d'ailleurs pour d'Ancona que des variétés locales.

Les caractères spécifiques de ces clupes sont peu nets, à l'exception du nombre de branchiospines pratiquement seul utilisé par les systématiciens, encore présente-t-il des variations importantes, individuelles et suivant l'âge. Or, les auteurs qui jusqu'ici se sont intéressés à la classification des aloses ont déterminé leurs espèces d'après un très petit nombre de spécimens, parfois d'après un seul, sans tenir compte de cette variabilité.

Désirant aborder cette question, nous nous sommes adressés à un matériel géographiquement bien défini, du domaine le plus méridional de l'espèce, le Maroc atlantique. L'examen de plus de 13 000 aloses nous permet d'apporter quelques précisions sur les variations du nombre de branchiospines et, partant, sur la validité des espèces et sous-espèces signalées dans les eaux nord-africaines et européennes.

Les résultats de nos numérations (*fig.* 1 : branchiospines de l'arc antérieur droit), en concordance avec l'étude d'autres caractères morphologiques, montrent que les aloses marocaines appartiennent aux deux espèces classiques : *A. alosa* et *A. fallax.* Afin qu'apparaisse mieux la variabilité du caractère, les graphiques qui les concernent sont doubles, passant par le chiffre supérieur et le chiffre inférieur obtenus pour chacun des lots échelonnés entre les tailles de 2 et 67 cm. Au départ (alevins de 2 à 5 cm), les courbes, bien que la différenciation soit déjà nette, sont très voisines; mais elles divergent vite, séparant sans discussion possible les deux espèces. A partir des tailles de 20 cm, *A. fallax* ne présente plus que de faibles variations suivant l'âge, les variations individuelles (7 Br.) pour les classes de différentes longueurs restant sensiblement les mêmes. Chez *A. alosa*, au contraire, le nombre de branchiospines augmente constamment en même temps que les variations individuelles s'accentuent.

Mais, entre les courbes d'*A. fallax* et d'*A. alosa* se placent de nombreux


TAILLE en cm.
5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65
NOMBRE TOTAL DE BRANCHIOSPINES
(arc antérieur droit)
20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140 150
Alosa fallax
Hybrides
Alosa alosa
A. fallax nilotica TORTONESE
A. africana REGAN
A. fallax bolivari LOZANO-REY
A. finta algeriensis REGAN
A. finta rhodanensis ROULE
Aloses du Golfe de Gascogne et de la Méditerranée
observées par FURNESTIN et VINCENT

chiffres intermédiaires, témoins de l'existence d'hybrides (confirmée par d'autres observations telles que celle des écailles) qui constituent 10 % environ de la population étudiée. L'hybridation d'*A. fallax* et d'*A. alosa* n'est pas un fait nouveau; elle a été signalée par Günther (1868), Hoëk (1897), Redeke (1938). Intéressante à considérer ici, elle montre d'abord que les espèces sont très proches génétiquement. Elle explique aussi les erreurs des auteurs qui n'ont tenu compte, pas plus de cette hybridation possible que des variations indiquées plus haut.

Sur la figure 1, sont reportés les nombres correspondant à plusieurs espèces et sous-espèces dont nous jugeons la validité incertaine. Reprenons-les l'une après l'autre.

1° *Clupea nilotica* Ét. Geoffroy Saint-Hilaire (1809) = *Alosa finta nilotica* Regan (1916) = *A. fallax nilotica* Tortonese (1951). Les types, notamment ceux de Tortonese (L. T., 16 cm; Br., 33, et L. T., 43 cm; Br., 36) ont des nombres identiques à ceux d'*A. fallax* avec laquelle nous estimons qu'elle tombe en synonymie.

2° *Alosa africana* Regan (1916) créée d'après un individu d'Algérie (L. T., 30 cm; Br., 71) et un de Mogador (L. T., 14 cm; Br., 53) est également caduque, ces deux aloses n'étant, en fait, que des hybrides semblables à ceux que nous signalons, pour le Maroc.

3° *Alosa fallax bolivari* que Lozano-Rey (1929) décrit, d'ailleurs avec quelque hésitation, de la côte marocaine de Méditerranée doit aussi disparaître, sept des poissons observés n'étant que des hybrides d'*A. fallax* et d'*A. alosa* et le huitième un jeune d'*A. fallax*.

4° *Alosa finta algeriensis* Regan (1916), sous-espèce définie d'après deux spécimens, un d'Algérie (L. T., 30 cm; Br., 47), un de Mogador (L. T., 17 cm; Br., 39) n'a pas lieu d'exister, car il s'agit dans les deux cas d'*A. fallax*, l'auteur ayant négligé le rapport taille/nombre de branchiospines.

5° *Alosa finta rhodanensis*, créée en 1924 par Roule qui voulut ensuite faire d'*A. finta* le sous-genre *Paralosa*, comprenant, entre autres, cette sous-espèce à laquelle il donnait le nom de *Paralosa (nilotica) rhodanensis* (1924). Nous avons personnellement examiné trois spécimens de Roule, en collection au Muséum. Ils ont la même formule branchiospinale qu'*A. fallax* du Maroc et il est excessif, à notre avis, d'en faire une sous-espèce, à plus forte raison un sous-genre.

Voulant compléter ces résultats, nous avons étudié 47 aloses, les unes du Rhône et de la Méditerranée, les autres de la Garonne et du Golfe de Gascogne. Les nombres obtenus confirment bien la présence des deux seules espèces *A. fallax* et *A. alosa*, ainsi que de leurs hybrides. Les spécimens de la première s'inscrivent dans les limites de notre graphique.

Quant à *A. alosa* de la Garonne, malgré des branchiospines un peu plus nombreuses, elle ne se sépare pas d'*A. alosa* du Maroc.

En conclusion, nous estimons que les cinq espèces ou sous-espèces précitées, établies d'après le nombre de branchiospines, sont sans valeur et doivent disparaître de la nomenclature.

(*) Séance du 9 juin 1958.

BIOLOGIE. — *Quelques données histologiques sur les écomorphoses.* Note (*) de M. **Paul Cassagnau**, transmise par M. Albert Vandel.

Parallèlement à l'étude des modifications morphologiques externes que nous avons décrites sous le nom d'*écomorphoses* chez certaines formes de Collemboles [Cassagnau, 1955, 1956 (1)], nous avons entrepris l'examen de l'aspect histologique de ces phénomènes.

Nos observations ont porté essentiellement sur les espèces *Hypogastrura Boldorii* et *purpurescens*.

Les premières données fragmentaires que nous avons obtenues chez *H. manubrialis, acuminata, Isotoma olivacea, Folsomia 4-oculata* nous permettent de penser que le processus est, en gros, le même pour toutes les formes.

— Certains organes ne présentent pas de modifications notables (système nerveux, musculature, vaisseau dorsal).

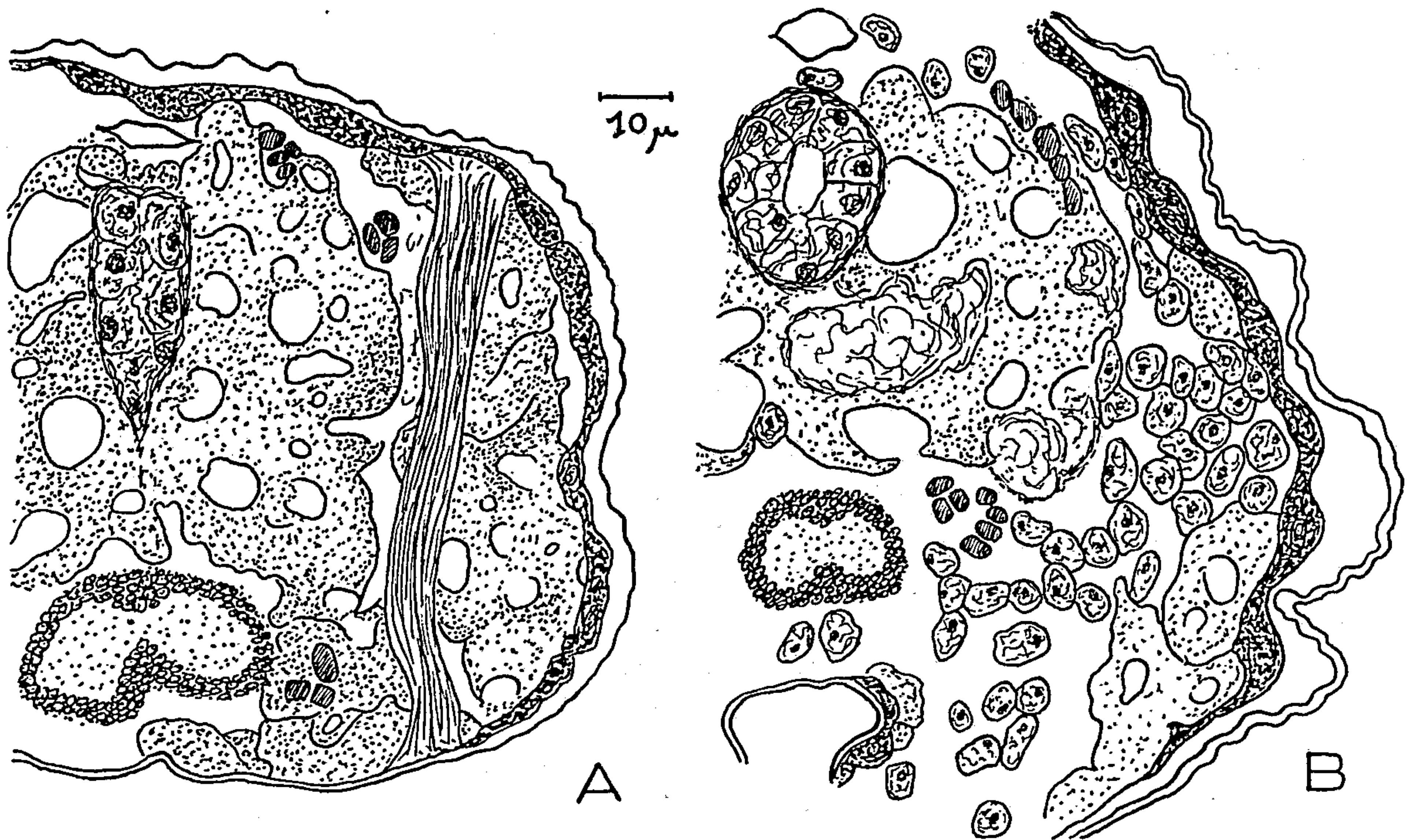
— La petite taille des individus écomorphiques nous a empêché, pour le moment, de suivre l'évolution de l'hypoderme ainsi que l'activité sécrétoire des glandes exuviales.

— Les principales modifications touchent l'intestin moyen et le corps gras.

Modifications de l'intestin moyen. — Chez les individus au stade A, l'intestin se vide de son contenu. Les cellules prennent un aspect lâche. Le cytoplasme se résout en travées réticulées. Les limites cellulaires tendent à s'estomper. Sous la poussée du corps gras environnant, la lumière s'écrase. Au stade B l'intestin moyen apparaît souvent sur coupe transversale comme une traînée cellulaire de forme variable (*fig.* A).

La forme C présente la même disposition, mais chez les individus en fin de cycle, les cellules ont tendance à s'agencer de nouveau en cylindre dans lequel ne tarde pas à apparaître une lumière (*fig.* B). Les cellules vont s'étirer tangentiellement. Ce n'est qu'après la mue donnant la forme A′ que les cellules reprennent leur aspect normal et que l'animal recommence à se nourrir.

L'intestin moyen englobe souvent une mue épithéliale totale qui n'a pas été expulsée. (On sait que la mue épithéliale totale est la règle chez de nombreux Collemboles au cours des mues banales.) On retrouve alors aux stades B et C deux zones distinctes dans la traînée intestinale.



A. Forme B, coupe transversale dans le métathorax.
Le trophosyncytium a envahi la presque totalité de la cavité du corps.
B. Forme C, coupe transversale en avant de la troisième paire de pattes.
Phase de pullulement des leucocytes. La cuticule se sépare de l'hypoderme.

Évolution du corps gras. — Le corps gras des Collemboles est constitué par un syncytium graisseux entourant des cellules à urates différenciées très tôt [Philiptschenko, 1906 (2)]. Chez les formes B et C les cellules à urates persistent sans grandes modifications. Tout au plus, leur contour est plus irrégulier, le noyau déformé. Le syncytium graisseux, lui, prend un développement considérable. Dès la fin du stade A, il se charge de nombreuses inclusions qui se colorent d'un beau vert franc à l'acide picrique. Ce sont les inclusions éosinophiles de nature albuminoïde étudiées en détail par Philiptschenko. Chez *Isotoma olivacea*, ces inclusions restent sous forme de granules sphériques nombreux et serrés. Chez *Hypogastrura*, elles se soudent et forment des plages continues entourant les vacuoles graisseuses. Aux stades B et C, le corps gras apparaît sur coupes sous forme de « plaques perforées » caractéristiques (*fig.* A).

Le corps gras envahit la cavité du corps et emballe tous les organes.

Cytoplasme et noyaux ne sont plus visibles. Tous les individus de la forme B ont un corps gras ainsi hypertrophié.

Au stade C apparaissent, coincés dans les rares intervalles restés libres, de nombreux leucocytes qui ne tardent pas à pulluler au fur et à mesure que le corps gras se résorbe. Ils envahissent peu à peu toute la cavité du corps. Leur nombre diminue au moment du retour à la forme normale. L'élimination des masses albuminoïdes progresse de façon centripète; les éléments sanguins abondent au début dans la région ventrale et les zones latérales (*fig.* B). La petite taille des leucocytes ne nous a pas encore permis de préciser leur rôle dans une probable phagocytose du corps gras.

Nous donnerons à celui-ci le nom de *trophosyncytium* par analogie avec le terme créé par Berlese (trophocytes) pour les cellules grasses des stades larvaires d'insectes supérieurs. Nous soulignerons de même la ressemblance frappante entre ce trophosyncytium et les réserves vitellines des ovules observés chez les adultes des espèces étudiées.

Nous sommes donc en présence d'un stockage caractéristique de matières albuminoïdes progressivement utilisées au cours d'une période d'inanition (les formes B et C peuvent rester plus de six mois sans se nourrir), tout à fait comparable à l'accumulation des granules éosinophiles observée chez les larves d'insectes holométaboles au moment de la nymphose.

Il serait dangereux, à mon avis, de pousser plus loin les analogies; mais, dès à présent, il convient de souligner l'importance de ces modifications profondes dans un groupe zoologique qui peut nous aider, dans une certaine mesure, à comprendre la marche de processus plus complexes.

(*) Séance du 9 juin 1958.

(1) P. CASSAGNAU, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1483; 242, 1956, p. 1531; 243, 1956, p. 603 et 1361.

(2) J. PHILIPTSCHENKO, *Z. Wiss. Zool.*, 85, 1906, p. 270-304.

BIOLOGIE MARINE. — *Contribution à l'étude* in situ *des peuplements sciaphiles sur substrat dur, en Méditerranée.* Note (*) de M. **JACQUES LABOREL**, présentée par M. Louis Fage.

Au cours des trois dernières années, j'ai essayé à l'aide de plongées en scaphandre autonome en de nombreux points de la Méditerranée, de compléter les observations qui avaient été entreprises par P. Drach (1948), puis, plus récemment, par J.-M. Pérès et J. Picard (1949, 1954) et F. Magne (1952). Mes investigations ont surtout porté sur les surfaces rocheuses situées entre — 10 et — 60 m.

Vu la topographie accidentée de cette partie des fonds marins, j'ai

effectué un grand nombre de coupes verticales en classant les peuplements d'après leur physionomie, ce qui m'a permis de les classer en un certain nombre de types et de mettre en évidence une zonation valable pour tous les secteurs étudiés; d'autre part, j'ai effectué des relevés à l'intérieur de ces peuplements en appliquant la méthode employée dans le milieu terrestre par les phytosociologues de l'École zuricho-montpelliéraine.

J'ai pu ainsi vérifier ou mettre en évidence les résultats suivants :

1° Sur substrat rocheux, l'augmentation de profondeur est un facteur secondaire dans l'établissement des peuplements sciaphiles qui sont sous la dépendance presque exclusive de la topographie du substrat, et se localisent sur les parois verticales et en surplomb.

La profondeur à laquelle des peuplements sciaphiles du type dit « coralligène » peuvent s'installer sur des surfaces horizontales est très variable selon les localités, en fonction des conditions locales (transparence des eaux, exposition de la côte).

2° Si l'on considère des surfaces rocheuses approximativement planes et de dimensions suffisantes, telles qu'une falaise sous-marine verticale ou le plafond d'une grotte, où la luminosité décroît régulièrement, on constate l'existence d'une zonation très nette, des peuplements photophiles les moins profonds ou les plus près de l'entrée, s'il s'agit d'une grotte, aux peuplements les plus sciaphiles.

Cette zonation se présente sous la forme d'une succession de peuplements dont la physionomie est caractérisée par l'abondance d'un certain nombre d'espèces animales ou végétales.

Le trait dominant de cette zonation est l'existence d'un double gradient : les espèces végétales se raréfiant au fur et à mesure que la luminosité décroît, alors que les animaux fixés les remplacent. Cette zonation peut s'étaler sur une grande surface (falaise verticale) ou, au contraire, être littéralement « écrasée » sur quelques mètres dans le cas de petits surplombs. Enfin cette succession de peuplements est plus ou moins complète, selon la luminosité qui règne à l'endroit le plus abrité du profil considéré.

Voici deux exemples de cette zonation pris dans la région marseillaise, l'un sur falaise (Ilot du Grand-Congloué, face Sud-Est de 0 à — 50 m), l'autre dans une grotte (Niolon, amplitude 10 m, profondeur — 15 m).

a. Falaise verticale :

Peuplements algaux superficiels photophiles.

Peuplements algaux semi-sciaphiles à *Dictyopteris membranacea.*

Précoralligène à *Peyssonellia* spp., *Udotea petiolata.*

Peuplements de transition à *Peyssonellia* et *Eunicella cavolini.*

Peuplement à *Muricea chamæleon* et Bryozoaires (*Schismopora*).

b. Plafond de grotte :

A l'entrée : peuplement à *Dictyopteris membranacea.*

Précoralligène à *Peyssonellia squamaria.*

Peuplement à *Eunicella cavolini* et Mélobésiées concrétionnantes.

Faciès à *Parazoanthus axinellæ* de la biocénose à *Corallium rubrum.*

Faciès à *Corallium rubrum.*

Faciès à Madréporaires : *Hoplangia durothrix, Caryophyllia schmitti.*

Faciès d'appauvrissement à Spongiaires et *Leptopsammia pruvoti.*

Groupement des grottes à l'obscurité totale à *Petrobiona massiliana* (Levi et Vacelet, 1958).

Dans le cas particulier des grottes, une réduction trop importante de la luminosité entraîne une diminution très importante du nombre d'espèces et le recouvrement des parois tombe à moins de 25 %.

3° Les relevés effectués confirment la séparation des peuplements sciaphiles en « précoralligène » et en « coralligène » (Pérès et Picard). Le « précoralligène » correspondant aux peuplements sciaphiles végétaux non concrétionnants : association à *Peyssonellia squamaria* et *Udotea petiolata* (*Udoteo-Peyssonellietum squamariæ*) décrite par Roger Molinier (Thèse encore inédite).

D'autre part, Pérès et Picard considèrent que la biocénose « coralligène » peut se présenter dans trois types de stations différents : coralligène d'horizon inférieur de la roche littorale; coralligène des grottes et surplombs; coralligène de plateau.

Ces trois types de station existent bien en effet, mais il semble qu'à l'intérieur de la grande biocénose coralligène on puisse discerner deux biocénoses essentielles :

a. Une biocénose à dominance animale, c'est la biocénose à *Corallium rubrum* et *Parazoanthus axinellæ* (Laborel et Vacelet, 1958), qui présente un certain nombre de faciès dont certains ne sont pas encore décrits.

b. Une biocénose à dominance végétale à base de Mélobésiées concrétionnantes (*Pseudolithophyllum expansum*) et d'Invertébrés sessiles tels *Myriozoum truncatum* et *Alcyonium acaule.*

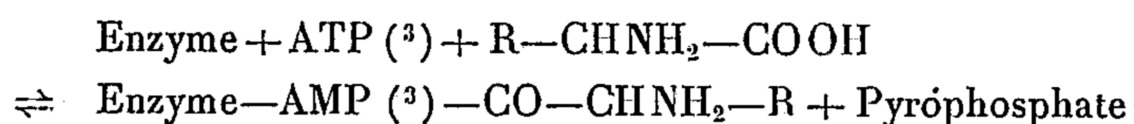
La première biocénose, sous ses diverses formes représente la plus grande partie du coralligène des grottes et surplombs et la partie la plus sciaphile du coralligène d'horizon inférieur de la roche littorale (sur surfaces rocheuses verticales et assez profondes); la seconde représente essentiellement le coralligène de plateau, lequel est d'ailleurs relativement peu répandu et encore très mal connu en raison de la grande profondeur à partir de laquelle il se développe (de — 60 à — 130 m suivant les régions), et une partie du coralligène d'horizon inférieur de la roche littorale (peuplement des « talus de pied de falaise »).

(*) Séance du 9 juin 1958.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la présence de peptides carboxyle-activés dans divers microorganismes et dans des tissus d'animaux supérieurs.* Note (*) de MM. **Guy Dirheimer, Jacques-Henry Weil** et **Jean-Pierre Ebel**, présentée par M. René Fabre.

Par action de l'hydroxylamine sur divers extraits de bactéries, de champignons et de tissus d'animaux supérieurs, il se forme des hydroxamates dont l'étude électrophorétique et chromatographique suggère qu'ils dérivent non seulement d'amino-acides, mais aussi de peptides carboxyle-activés.

Des travaux récents ([1]) ont montré que la première étape de l'incorporation des acides aminés dans les protéines pourrait être leur activation sur le groupe carboxyle avec formation d'un adényl-aminoacide selon la réaction :



$$\text{Enzyme} + \text{ATP}\ (^3) + \text{R—CHNH}_2\text{—COOH}$$
$$\rightleftharpoons \text{Enzyme—AMP}\ (^3)\text{—CO—CHNH}_2\text{—R} + \text{Pyrophosphate}$$

Par ailleurs Koningsberger et coll. ([2]) semblent dernièrement avoir mis en évidence la présence de peptides activés sur leur groupe carboxyle par des nucléotides dans des extraits de levure de boulangerie et dans la fraction microsomique ribonucléoprotéique de cette levure.

Nous nous sommes proposés de vérifier si de tels composés pouvaient être trouvés dans d'autres organismes. Après avoir reproduit les expériences de Koningsberger sur la levure, nous avons recherché les peptides carboxyle-activés : 1° dans des bactéries (*Bacillus mesentericus*, *Proteus vulgaris*); 2° dans des champignons (*Myrothecium verrucaria*, *Fusarium coerulum*); 3° dans des tissus d'animaux supérieurs (foie et muscle de lapin).

Les tissus ou microorganismes ont été rapidement divisés en petits fragments et traités pendant 4 h par le mélange éther-carboglace. Les fragments congelés ont ensuite été introduits dans un sac de cellophane et dialysés contre de l'eau distillée à 4° pendant 36 h. Après lyophilisation du dialysat, le résidu a été repris par une faible quantité d'eau distillée et analysé.

Une partie de la solution a été traitée pendant 3 h au bain-marie à 30° par un volume égal d'hydroxylamine 2,5 M. Dans ces conditions, les composés carboxyle-activés sont transformés en hydroxamates, qui peuvent être mis en évidence et éventuellement dosés par la coloration rouge qu'ils donnent avec Cl_3Fe. Les hydroxamates formés ont par ailleurs après lyophilisation été repris par l'alcool à 60°. La solution a été soumise : 1° à une électrophorèse à pH 3,9 avec le tampon : pyridine, 6 vol; acide

acétique, 20 vol; eau, q.s.p. 1000 vol (340 V pendant 6 h); 2° à une chromatographie unidimensionnelle sur papier avec le solvant : *n*-butanol, 90 vol; acide acétique, 10 vol; eau, 10 vol. Les chromatogrammes et électrophorégrammes ont été révélés, soit par la ninhydrine, soit par Cl_3Fe, la fluorescence des taches en lumière de Wood fournissant des renseignements complémentaires.

Chez tous les organismes étudiés, la réaction au perchlorure de fer après traitement par l'hydroxylamine a été fortement positive. L'électrophorèse a montré la présence de deux bandes donnant une réaction avec Cl_3Fe : la première se place au niveau des aminoacides basiques et est ninhydrine-positive, la seconde se place entre les aminoacides neutres et basiques et n'est pas révélable par la ninhydrine. La chromatographie a montré la présence de plusieurs taches, les unes révélables à la fois par la ninhydrine et par Cl_3Fe, les autres seulement par Cl_3Fe.

Ces deux techniques mettent donc en évidence, d'une part des composés à la fois ninhydrine- et Cl_3Fe-positifs constitués par des hydroxamates d'aminoacides et, d'autre part, des composés uniquement Cl_3Fe-positifs qui pourraient être constitués par des hydroxamates de peptides.

Pour le vérifier, nous les avons élués des chromatogrammes par l'eau distillée. Les solutions d'hydroxamates ainsi obtenues ont été soumises, avant et après hydrolyse par ClH 6N, à une nouvelle analyse par chromatographie sur papier avec le système de solvants classiques des acides aminés et peptides (butanol acétique et phénol-eau). Chez tous les organismes étudiés nous avons constaté que l'hydrolyse de ces hydroxamates donnait naissance à plusieurs acides aminés (entre 4 et 8).

Ce résultat suggère l'existence dans les divers extraits étudiés de peptides carboxyle-activés comparables à ceux signalés par Koningsberger dans la levure (²) et dont la présence semble donc représenter un phénomène général.

Des expériences sont en cours pour réaliser une séparation plus poussée des hydroxamates obtenus et en préciser la composition en acides aminés. Nous nous efforçons également de confirmer d'une manière incontestable la nature nucléotidique de l'activateur fixé sur le carboxyle des peptides mis en évidence.

(*) Séance du 9 juin 1958.

(¹) M. B. Hoagland, *Biochim. Biophys. Acta*, 16, 1955, p. 288; M. B. Hoagland, E. B. Keller et P. C. Zamecnik, *J. Biol. Chem.*, 218, 1956, p. 345; J. A. de Moss et G. D. Novelli, *Biochim. Biophys. Acta*, 18, 1955, p. 592 et 22, 1956, p. 49; P. Berg, *J. Biol. Chem.*, 222, 1956, p. 991.

(²) V. V. Koningsberger, C. O. Van der Grinten et J. T. G. Overbeck, *Biochim. Biophys. Acta*, 26, 1957, p. 483.

(³) ATP, adénosine triphosphate; AMP, adénosine monophosphate.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté de Pharmacie, Strasbourg.*)

TOXICOLOGIE. — *Effet de certains antibiotiques sur la mobilisation du plomb chez l'animal soumis aux conditions d'intoxication par de petites quantités de plomb*. Note de MM. **Momčilo Mokranjac** et **Danilo Soldatovic**, présentée par M. René Fabre.

Chez les saturnins traités avec les antibiotiques pour les maladies où ces médicaments sont indiqués, on peut s'attendre à voir une mobilisation du plomb avec toutes les conséquences indésirables que celle-ci peut provoquer.

Nous avons antérieurement démontré que la pénicilline provoque, chez des animaux et chez des hommes soumis aux conditions de l'intoxication chronique par le plomb, une très grande augmentation du taux de plomb dans le sang et dans l'urine, ce qui peut présenter d'importantes conséquences biologiques.

Dans la présente Note, nous exposerons les premiers résultats de nos recherches faites avec la streptomycine, la terramycine et l'acide aminosalicylique (P. A. S.).

Ces expériences ont été faites avec des moutons déjà expérimentés avec la pénicilline. Après les périodes d'intoxication chronique et les expériences avec la pénicilline, ces moutons ont été laissés au repos pendant plusieurs mois. Pendant ce temps, le taux de plomb dans le sang et l'urine est devenu pratiquement normal, 15 à 18 μg pour 100 ml de sang et 22 à 27 μg pour 1 l d'urine. Ensuite, les moutons ont été de nouveau intoxiqués par l'introduction quotidienne de 25 mg de plomb sous forme de nitrate et par voie buccale. Quans le taux du plomb dans le sang a atteint le chiffre de 200 μg par 100 ml de sang, on a commencé le traitement par les antibiotiques.

La streptomycine a été administrée pendant six jours en injections de 4 g par jour. La terramycine et le P. A. S. ont été donnés par voie buccale. Le traitement par la terramycine a été poursuivi pendant six jours avec 5 g par jour, tandis que le P. A. S. a été donné pendant six jours en quantité de 20 g par jour. Toutes les quantités quotidiennes ont été réparties en deux parts : une moitié a été donnée le matin, et l'autre dans l'après-midi.

Le plomb dans le sang et l'urine a été dosé le troisième jour après le commencement du traitement par les antibiotiques, et puis le dernier jour du traitement. Le contrôle du changement du taux du plomb dans le sang et l'urine a été poursuivi aussi après la fin du traitement avec les antibiotiques.

Dès le deuxième jour après le commencement du traitement par les

antibiotiques, on constate une augmentation très marquée du taux du plomb, aussi bien dans le sang que dans l'urine. Cette augmentation se poursuit même après la cessation du traitement par les antibiotiques, de sorte que le taux le plus élevé du plomb, aussi bien dans le sang que dans l'urine, est atteint seulement quelques jours après la cessation de tout traitement par les antibiotiques. Ensuite le taux du plomb commence à diminuer, mais n'atteint le niveau trouvé avant le traitement que 10 ou 15 jours après le commencement du traitement.

Sous l'action de ces antibiotiques, le taux du plomb dans le sang et l'urine a augmenté dans les conditions expérimentales citées, dans les proportions suivantes : pour la streptomycine, de 220 à 350 μg pour 100 ml de sang; avec le P. A. S., de 200 à 630 μg, et enfin avec la terramycine, de 220 à 720 μg pour 100 ml de sang. En ce qui concerne l'urine, dans le même temps le taux du plomb a augmenté de 570 à 650 μg par litre d'urine pour la streptomycine, de 500 à 750 μg pour le P. A. S., et enfin de 600 à 780 μg pour la terramycine. Des trois antibiotiques essayés, la plus grande augmentation du taux de plomb dans le sang a été obtenue avec la terramycine, et la plus grande augmentation dans l'urine a été réalisée par le P. A. S. Les changements les moins importants ont été observés avec la streptomycine. Il est à remarquer que, pour tous les antibiotiques utilisés, l'augmentation relative du taux du plomb a été beaucoup plus marquée dans le sang que dans l'urine. Autrement dit, étant donné l'augmentation très grande du plomb mobilisé dans le sang, l'urine élimine des quantités de plomb relativement peu importantes.

Pour nos premières expériences exposées dans ce travail, nous avons donné aux animaux des doses d'antibiotiques relativement élevées, ayant eu d'abord l'intention de déterminer si ces antibiotiques sont en principe capables de mobiliser le plomb. Évidemment, dans nos recherches ultérieures, nous avons l'intention d'étudier systématiquement l'action de ces antibiotiques, aussi bien en fonction du degré d'intoxication plombique qu'en fonction de différentes doses d'antibiotiques, et, ensuite, de passer aux expériences sur l'homme. Enfin, nous voudrions aussi essayer de voir plus clair dans le mécanisme de cette action.

Quoi qu'il en soit, dès maintenant, nous pouvons supposer que, chez les saturnins traités avec les antibiotiques pour les maladies où ces médicaments sont indiqués, on pourrait s'attendre à voir une mobilisation du plomb avec toutes les conséquences indésirables que celle-ci peut provoquer.

(*Laboratoire de Toxicologie, Faculté de Pharmacie, Beograd.*)

MICROBIOLOGIE. — *L'influence d'un préchauffage en présence de glucides sur la germination des spores de* Bacillus subtilis. Note (*) de M. **Jean Hermier**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Le pourcentage de germination des spores d'une souche de *Bacillus subtilis* après un préchauffage en présence de glucides, est étroitement lié à la nature chimique du glucide.

Curran et Evans ([1]) ont mis en évidence le phénomène d'activation par la chaleur de la germination des spores bactériennes et ont montré que la nature du milieu de chauffage exerçait une influence sur le pourcentage de germination. Au cours d'une étude systématique de ce phénomène d'activation nous avons été amenés à étudier l'influence des glucides dans le milieu de chauffage.

La souche SJ 2 de *Bacillus subtilis* et les milieux de germination P (milieu complexe) et S (milieu synthétique) sont les mêmes que dans une Note précédente ([2]). Le chauffage est effectué en ampoules scellées contenant 750 000 spores dans 1 ml de la solution du glucide étudié en tampon phosphate 0,066 M, pH 7,0. Le contenu des ampoules après dilution convenable en tampon phosphate 0,066 M stérile est inoculé dans les milieux de germination. On a vérifié pour chaque glucide que les variations de pourcentage de germination des spores ne sont pas dues aux traces du milieu de chauffage, apportées par l'inoculum dans le milieu de germination.

Dans le cas du préchauffage à 100° C en tampon phosphate, le pourcentage maximum de germination est obtenu après un chauffage d'une durée de 30 mn. Le tableau donne les pourcentages de germination obtenus quand le milieu de chauffage renferme un glucide.

Chaque catégorie de glucides exerce une influence caractéristique :

— Aldohexoses : augmentation du pourcentage de germination, moins importante cependant pour le galactose que pour le glucose et le mannose;

— Cétohexoses : augmentation, moins régulière que pour les aldohexoses, des pourcentages de germination;

— Pentoses : inhibition de la germination;

— Diholosides : cellobiose, maltose (2 mol de glucose) : augmentation du pourcentage de germination; lactose, saccharose : pas d'effet sur le pourcentage de germination.

On peut ajouter les remarques suivantes :

— L'influence du glucide s'exerce de la même manière pour les deux milieux de germination P et S.

— Le pourcentage de germination décroît quand la concentration en aldohexose ou en diholoside à double molécule de glucose diminue. L'effet

de ces glucides devient nul quand la concentration s'abaisse au-dessous de 3.10^{-3} M dans le cas du glucose et de 3.10^{-2} M dans le cas des autres glucides.

— L'inhibition de la germination par les pentoses n'est pas due à la présence éventuelle d'impuretés métalliques; nous l'avons vérifié en faisant passer, avant le chauffage, la solution de pentose sur une colonne de résine échangeuse de cations (Dowex 50).

Cette inhibition qui disparaît pour des concentrations de pentose égales ou inférieures à 0,1 M n'est pas non plus due à la formation au cours du chauffage de substances inhibitrices : le pourcentage de germination reste le même quand la solution de pentose, dans laquelle seront chauffées les spores, est au préalable chauffée à 100° C pendant 30 à 120 mn.

— L'effet du glucide est spécifique : le mannose ne peut être remplacé par le mannitol ou le rhamnose.

Ces exemples montrent que dans toute étude sur la germination des spores bactériennes nécessitant une activation préalable par la chaleur, il est indispensable de préciser rigoureusement la composition du milieu de chauffage.

Glucide dans le milieu de chauffage (concentration 0,75 M).		Pourcentage de germination.	
		Milieu P.	Milieu S.
Pas de glucide		5,0	17,0
Aldohexoses	Galactose	13,0	25,0
	Glucose	18,0	30,0
	Mannose	17,0	32,0
Cétohexoses	Fructose	7,0 à 15,0	20,0 à 30,0
	Sorbose	7,0 à 15,0	20,0 à 30,0
Pentoses	Arabinose	0,2	0,3
	Ribose	0	0
	Xylose	0	0
Diholosides	Cellobiose	16,0	31,0
	Maltose	18,0	30,0
	Lactose	5,0	20,0
	Saccharose	6,0	19,0

(*) Séance du 2 juin 1958.

(1) H. R. CURRAN et F. R. EVANS, *J. Bact.*, 49, 1945, p. 335.

(2) J. HERMIER, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3298.

(*Station centrale de Microbiologie et Recherches laitières, Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.*)

ÉLECTROCARDIOLOGIE. — *Unicité du vectocardiogramme spatial lors d'une pneumonectomie*. Note de M. **Renaud Koechlin**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Un vectocardiogramme spatial est passé de vertical à horizontal 15 jours après une pneumonectomie gauche. Avec interprétation vectorielle, les documents géométriquement intrinsèques révèlent une même morphologie spatiale. Le point o s'est abaissé, mais les symétries électriques sont conservées malgré la perturbation du milieu interposé. L'axe de projection électrique de la D 1 reste acceptable comme transversale.

Les interventions chirurgicales graves demandent une surveillance du cœur. Lorsque ce dernier est déplacé, les électrocardiogrammes classiques deviennent difficiles à interpréter correctement. Quelles que soient les perturbations apportées au milieu thoracique, l'électrogenèse reste la même, espérée sans changement. Des questions sont alors à revoir pour ces cas, au sujet de mes Notes précédentes [1] :

1° Le vectocardiogramme spatial conserve-t'il sa morphologie intrinsèque, quand ses projections usuelles se modifient ?

2° Les modifications du milieu peuvent-elles alors être négligées ?

3° Quelle répercussion a le choix de la méthode d'enregistrement ?

4° La bipolaire D1 reste-t-elle électriquement transversale ?

En collaboration avec le Docteur Garber M., j'ai entrepris une étude expérimentale de ce problème dans les services de Cardiologie du Docteur Delamare et de Chirurgie du Docteur Herzog. Je décrirai ici un cas.

Avant l'opération, les vectogrammes Frontal Mixte (D 1/VF) et Sagittal (V 2_0/VF) étaient verticaux et réguliers (allure normale chez un longiligne). Le centre électrique était au deuxième à troisième espace intercostal. De part et d'autre du thorax, les vectogrammes Frontaux Unipolaires étaient analogues au Frontal Mixte; le contrôle lissajousgraphique transversal était satisfaisant. Les vectogrammes Horizontaux Unipolaires symétriques étaient analogues au vectogramme Horizontal Mixte D 1/V 2_0.

Quinze jours après une pneumonectomie gauche, le Frontal s'est couché transversalement (courbe spatiale vue de profil); le Sagittal est vu d'enfilade. Le centre électrique apparent s'est abaissé vers le cinquième espace intercostal. Les vectogrammes Frontaux Mixte et Unipolaires sont pratiquement identiques entre eux, de même que les vectogrammes Horizontaux (tarage par interprétation vectorielle).

Ces nouveaux documents sont donc vectoriellement compatibles, malgré les perturbations subies par le milieu thoracique. La projection horizontale coïncide ici avec le plan de prédilection; ces projections usuelles, Frontale,

Horizontale et Sagittale peuvent être, par hasard, considérées telles quelles comme étant géométriquement intrinsèques.

Il est malaisé de comparer deux courbes spatiales au vu de leurs porjections sur les plans fixes usuels, puisque le déplacement spatial a changé les perspectives. Pour s'affranchir des changements de perspectives rapportées au cœur, il faut caractériser les morphologies propres.

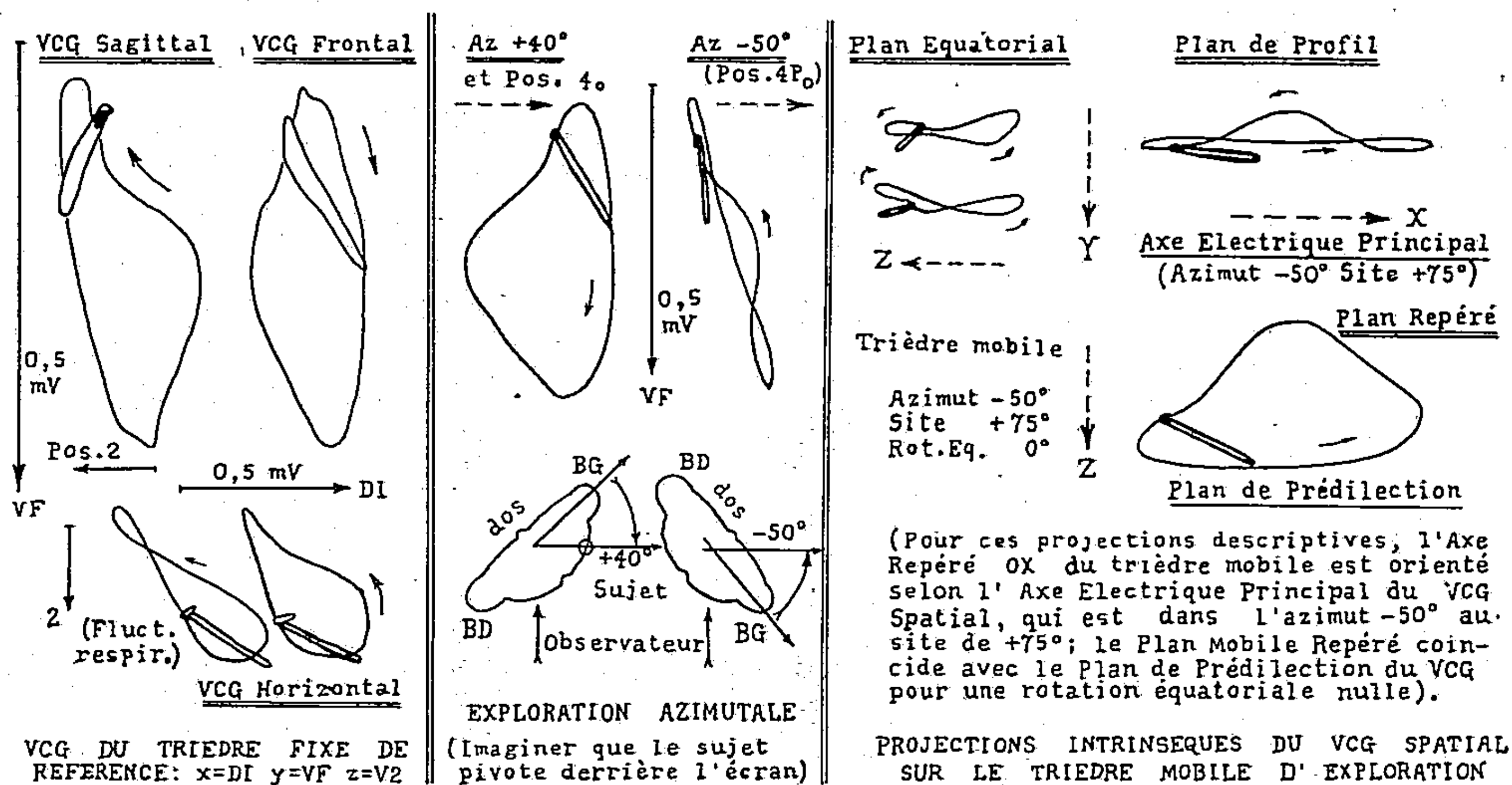


Fig. 1. — Documents caractérisant la manifestation électrique du cœur avant pneumonectomie.

La méthode consiste à projeter la courbe spatiale sur les plans d'un trièdre mobile. En amenant le Plan Repéré du trièdre sur le Plan de Prédilection de la boucle spatiale, les projections respectives, géométriquement intrinsèques, auront des perspectives comparables.

Avant l'opération, le Plan de Profil (selon l'Axe Électrique Principal) montre une courbe aplatie analogue à la projection frontale ultérieure. Le Plan Repéré présente une morphologie analogue à celle du vectogramme horizontal ultérieur. La projection du vectogramme initial sur le Plan Équatorial (perpendiculaire à l'Axe Électrique Principal) a les mêmes caractères que la projection sagittale après l'opération.

En elle-même, la manifestation électrique n'a pas changé, mais son orientation rapportée au thorax est inhabituelle pour un sujet longiligne normal (d'où problème électrocardiographique). Pourtant, on peut admettre que le fonctionnement du cœur n'a pas été perturbé.

Avec la méthode Grishman, les vectogrammes d'avant l'opération sont différents de ceux du trièdre fixe de référence. Quinze jours après l'opération, les documents des deux trièdres sont analogues. Le déplacement de la courbe spatiale de Grishman apparaît plus faible (moitié), mais son allure initiale est vectoriellement et topographiquement incorrecte, car l'axe de

projection de sa dérivation bipolaire transversale d'avant l'opération est décalé (—40° ± 5° en azimut, + 25° ± 5° en site).

Les réponses provisoires suivantes peuvent être proposées :

1° Passant du type vertical au type horizontal, les documents géométriquement intrinsèques ont gardé les mêmes caractères morphologiques; donc l'unicité du vectogramme spatial s'est conservée.

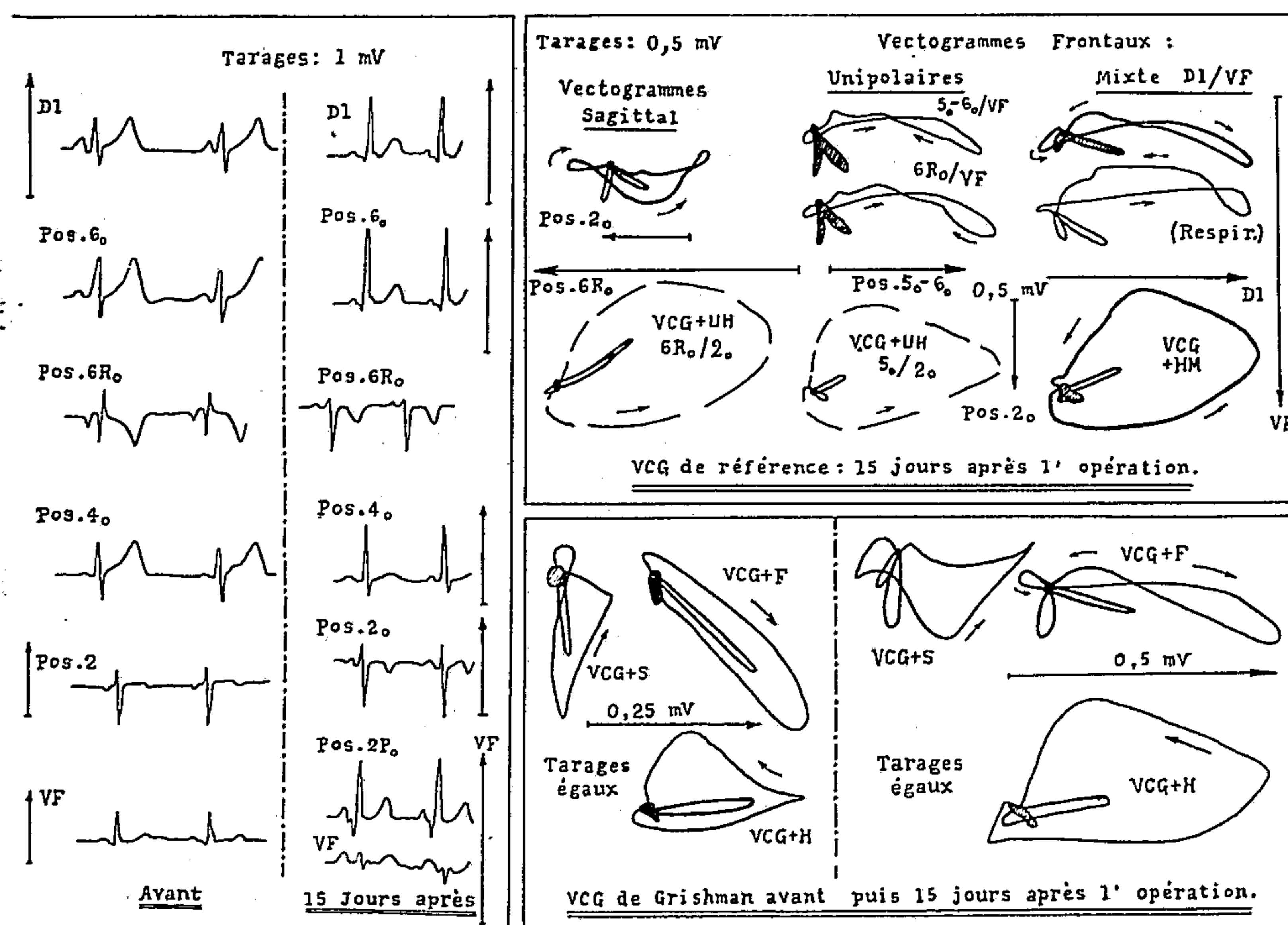


Fig. 2. — Documents de référence et de contrôle 15 jours après l'opération; électrocardiogrammes et documents de Grisman avant et après l'opération.

2° La concordance des enregistrements symétriques (point o) implique une influence négligeable des perturbations extra-cardiaques.

3° D'autres systèmes, non compatibles, peuvent peut-être suffire pour une interprétation médicale courante; ils paraissent insuffisants dans les cas litigieux, et lors d'interventions chirurgicales thoraciques graves.

4° La dérivation standard D 1 a donné des résultats satisfaisants en tant que transversale, même dans ce cas difficile.

En conclusion. — Les positions inhabituelles du cœur posent un problème électrocardiographique; la vectocardiographie centrée sur le point o, avec interprétation vectorielle, semble apte à le résoudre. L'actuelle complexité des modalités d'enregistrement paraît admissible lors d'interventions chirurgicales thoraciques et pour l'analyse de cas litigieux. Malgré des tracés usuels perturbés, la vectographie géométriquement intrinsèque a

permis de conclure à une absence de contre-coup sur l'électrogenèse cardiaque consécutif à des pneumonectomies.

(1) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 252; 240, 1955, p. 2577; 241, 1955, p. 1991; 242, 1956, p. 2402.

(*Hôpital-Foch, Fondation du Mont Valérien, à Suresnes, Seine.*)

A 15 h 35 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 15 h 55 m.

R. C.

ERRATA.

(*Comptes rendus* du 21 avril 1958.)

Note présentée le même jour, de M. *Jean Vieuchange*, Survie du tissu rénal de Mammifère conservé *in vitro* par congélation à — 70° :

Page 2409, 7e ligne en remontant, *avant* « Polge, Smith et Parkes, 1949 », *ajouter* « Rostand, 1946 ».

(*Comptes rendus* du 12 mai 1958.)

Note transmise le même jour, de M. *Marcel Coz*, Équations intégrales subordonnées à une condition de prolongement analytique :

Page 2715, 10e ligne en remontant, *au lieu de* d'où le rôle de J_1, *lire* d'où le rôle à part de J_1.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de mai 1958.

Congrès géologique international. Commission de stratigraphie. *Lexique stratigraphique international*. Vol. II. U. R. S. S., sous la direction de B. K. Likharev. Fasc. 1. Lettres A à J. Commission de rédaction : L. S. Librovitch, E. A. Modzalevskaya, D. V. Nalivkin, N. K. Oveckin, A. P. Rotay, T. N. Spigharsky. Paris, Centre national de la recherche scientifique, 1958; 1 vol. 24 cm.

On the synthesis of three-terminal networks composed of two kinds of elements, by Keith Meredith Adams. Thèse, Delft, 1957; 1 fasc. 24 cm.

Warmtedoorgang en kristallisatie, door Ong Tjing Gré. Thèse, Delft, 1957; 1 fasc. 24 cm.

Absorptie van Gassen in Vloeistoffen, zonder en met chemische reactie, door Reiner Albert Titus Ocko Nijsing. Thèse, Delft, 1957; 1 fasc. 24 cm.

Stofoverdracht in Laminaire grenslagen door gedwongen convectie, door Hendrik Jacobus Merk. Thèse, Delft, 1957; 1 fasc. 23,5 cm.

Onderzoek van Ionenwisselaars met behulp van Percolatietechniek, door Carel Johannes Hendrik Wevers. Thèse, Delft, 1957; 1 fasc. 24,5 cm.

Hydro-isomerization of paraffin Wax, door Anton Bernard Rudolf Weber. Thèse, Delft, 1957; 1 fasc. 24 cm.

Over de zuivering van antidifterieen antitetanusplasma, door Adrianus Jan Van Triet. Thèse, Delft, 1957; 1 fasc. 24 cm.

Académie des Sciences de l'U. R. S. S. *Izvestia Karel' skogo i, Kol' skogo filiatov* Akademii Nauk S. S. S. R., nº 1, 1917-1957. Petrozavodsk, 1957; 1 fasc. 26 cm.

Culture des tissus en dialyse et utilisation de cette technique en virologie, par Jean Vieuchange. Extrait de la *Revue française d'études cliniques et biologiques*, 1957, vol. II, nº 9. Paris. Institut Pasteur; 1 fasc. 27 cm.

Flore des champs de canne à sucre, par Henri et Madeleine Stehlé, in *Flore agronomique des Antilles françaises*, vol. 1. Pointe-à-Pitre, Imprimerie parisienne A. Lautric, 1957; 1 fasc. 24 cm (présenté par M. René Fabre).

Science et Musique, par André Arnoux. Nîmes, Chez l'auteur, s. d.; 1 fasc. 21 cm.

René Dugas 1897-1957; 1 fasc. 25,5 cm (présenté par M. M. Roy).

French bibliographical digest. Séries II, nº 24 and 25. *Pharmacy*. Tom I, II, by René Fabre. New York, The cultural center of the French Embassy, 1957; 2 fasc. 23,5 cm.

Denmark and the united nations expanded program of technical assistance. Copenhagen, Danish national Committee on technical assistance, 1956; 1 fasc. 29,5 cm.

The rediscovery of Gregor Mendel's work, an historical retrospect, von Erich von Tschermak-Seysenegg. Reprinted from the *Journal of Heredity,* Washington, D. C. vol. XLII, nº 4, 1951; 1 tirage à part 25,5 cm.

Blütenbiologische Beobachtungen an Codiaeum variegatum *am Fensterbrett eines alten Pflanzenzüchters,* von Erich Tschermak-Seysenegg, in *Berichten der deutschen Botanischen Gesellschaft,* 1957, Band LXX, Heft 9; 1 tirage à part 24 cm.

X-Ray orientation investigations on neoprene and cellulose materials, by P.-H. Lindgren. Thèse, Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1958; 1 fasc. 24 cm.

A photometric and statistical investigation into stars in bright and Dark regions in Auriga, by Olof Eklöf. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1958; 1 fasc. 24 cm.

(*A suivre.*)



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 23 JUIN 1958.

PRÉSIDENCE DE M. ALBERT PORTEVIN.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

PHYSIOLOGIE. — *Sur l'hyperlipémie déterminée chez le Lapin par un agent tensio-actif non anionique (tween 80). Influence exercée par l'injection d'acide thioctique.* Note de M. **Léon Binet**, Mlles **Madeleine Marquis** et **Denise Quivy**.

Des propriétés antistéatogènes ont été récemment attribuées à l'acide thioctique ou α-lipoïque (acide 6.8-dithio-octanoïque) ([1]). Ce composé, dont le rôle catalyseur dans divers métabolismes a fait l'objet de plusieurs travaux ([2]), est en effet capable de corriger, chez le Rat, les troubles du métabolisme lipidique engendrés par l'application d'un régime alimentaire enrichi en cholestérol [Larizza et Grignani ([3])]. En outre, un traitement prolongé à l'acide thioctique atténue, chez le Rat également, les hépatites toxiques dues à l'administration de phosphore (Larizza), de tétrachlorure de carbone, etc. (Introzzi, Butturini, etc.) ([4]); ce fait a d'ailleurs été vérifié histologiquement par Businco et coll. ([5]).

Il nous a paru intéressant de rechercher si l'acide thioctique était susceptible de diminuer également l'hyperlipémie expérimentale chez le Lapin, animal de choix pour de telles investigations.

Technique et résultats. — L'hyperlipémie a été déclenchée par l'injection intraveineuse d'un agent tensio-actif non anionique : le tween 80, dérivé polyalcoylénique estérifié par le sorbitol. La dose administrée est de 2,5 ml/kg d'une solution de tween à 20 % dans l'eau physiologique, selon les conditions précisées par Kellner et al. ([6]).

Aux femelles, dont l'emploi est préconisé par Fillios ([7]), nous avons préféré les mâles, chez lesquels nous avons constaté une variabilité moins grande du taux initial des lipides plasmatiques. Nos lapins adultes, de poids compris entre 2,300 et 3,300 kg, ont été privés de nourriture pendant 16 à 18 h avant l'épreuve, l'eau leur étant fournie *ad libitum* au cours de cette période de jeûne.

Des prélèvements de 5 ml de sang, faits à la veine marginale de l'oreille *avant* et 7 h *après* l'injection de tween, fournissent des plasmas dans lesquels les lipides totaux ont été dosés selon la technique de Delsal ([8]). L'utilisation, pour ce dosage, de sang total au lieu de plasma, fournissait, semble-t-il, des résultats moins cohérents.

L'injection de tween est habituellement pratiquée en 1 mn environ; trois accidents mortels ont été enregistrés : l'un aussitôt l'injection, les deux autres plus tardivement (18 à 24 h).

Comme on le voit dans les 3e et 4e colonnes du tableau I, qui résume une partie de nos résultats, l'hyperlipémie constatée chez nos animaux est souvent importante.

Afin de mettre en évidence l'action éventuelle de l'acide thioctique, une dizaine de sujets d'expérience ont été soumis à deux épreuves successives, séparées par une période de repos de 15-20 jours. Ce délai est largement suffisant, puisque la réaction hypercholestérolémiante est, selon Kellner et coll. (*loc. cit.*), corrigée en 48 h.

La première épreuve comporte une injection de tween 80; dans la seconde, on injecte par voie veineuse, 17 h avant le tween, une ou plusieurs doses (2 mg par animal) d'acide thioctique ([9]). Nous avons vérifié, au préalable, que ce produit ne modifie pas sensiblement la concentration lipidique du plasma.

A l'inverse de ce que nous escomptions, l'hyperlipémie au tween est nettement plus marquée lorsque les sujets ont reçu de l'acide thioctique.

Le tableau I résume les épreuves doubles réalisées sur 10 animaux.

TABLEAU I.

	1re épreuve.			2e épreuve.		
N° du lapin.	Lipémie initiale (g °/oo).	Lipémie après tween.	Accroissement (%).	Lipémie initiale.	Lipémie après tween + ac. th.	Accroissement (%).
45	2,80	10,16	363	1,70	14,94	879
52	2,70	6,65	247	1,80	7,70	428
53	1,50	6,90	460	2,15	7,87	366
55	2,45	5,50	225	3,20	14,95	467
57	2,70	10,90	404	4,85	15,75	325
58	2,95	7,85	266	4,77	9,30	195
61	3,94	8,95	227	3,45	7,50	217
62	2,50	6,55	262	3,83	12,05	315
64	3,65	5,00	137	3,55	14,95	421
65	2,65	5,10	192	2,05	13,15	641
Moyenne...	2,78	7,35	278	3,13	11,82	425,4

Bien que les lipémies initiales avant la première et la deuxième épreuve ne soient pas rigoureusement identiques, nous nous sommes assurés que

les populations envisagées ne différaient pas significativement l'une de l'autre.

D'autre part, nous avions constaté que deux épreuves successives au tween fournissaient des hyperlipémies du même ordre.

Ainsi donc, l'acide thioctique intensifie, dans nos conditions expérimentales, l'effet hyperlipémiant du tween 80, et cet effet est significatif.

Devant ce résultat, nous avons jugé utile de rechercher si l'injection d'acide thioctique perturbait, en quelque manière, le métabolisme lipidique du foie.

A cet effet, nous avons réalisé, dans les conditions expérimentales précédemment indiquées, une seconde série d'expériences, sur trois lots de six animaux, ainsi répartis :

1er lot : 6 témoins;

2e lot : 6 sujets recevant du tween;

3e lot : 6 sujets recevant acide thioctique, puis tween.

Chez ces animaux, ont été dosés les lipides totaux du foie, le prélèvement de parenchyme hépatique étant effectué immédiatement sur le lapin sacrifié par saignée.

Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau II.

TABLEAU II.

N° du lapin.	Poids du lapin (kg).	Poids du foie (g).	Lipides totaux en grammes par 100 g de foie.	Lipides du foie total (g).
1er lot (témoins).				
66	2,500	75	9,10	6,82
67	2,830	100	5,92	5,92
68	2,560	84	6,32	5,30
69	2,420	100	5,05	5,05
81	2,745	87	6,59	5,73
82	3,265	87	6,77	5,89
Moyenne...	2,720	88,8	6,625	5,785
2e lot (tween).				
70	2,360	65	7,47	4,85
71	2,500	60	6,07	3,64
79	3,020	70	7,33	5,13
80	2,605	100	5,20	5,20
83	2,745	75	5,84	4,38
85	2,645	90	4,64	4,17
Moyenne...	2,646	76,7	6,091	4,562
3e lot (acide thioctique + tween).				
72	2,575	85	10,75	9,13
73	2,940	145	4,27	6,19
75	2,620	68	6,29	4,27
77	3,000	100	6,08	6,08
78	3,095	85	8,18	6,95
84	2,440	75	5,30	3,97
Moyenne...	2,778	93	6,81	6,10

La lecture de ce tableau permet de constater que, dans le lot 2 (tween), le poids moyen du foie et le taux moyen des lipides du foie total sont plus faibles que dans les lots 1 et 3. De même, la concentration en lipides par 100 g de foie est manifestement inférieure à celle des autres lots ([10]). Toutefois, cette différence n'est pas significative; on peut donc admettre que l'acide thioctique, pas plus que le tween 80, ne modifient sensiblement la concentration des lipides totaux du foie.

Discussion. — Les conditions expérimentales adoptées ne nous ont pas permis de retrouver l'action antistéatogène signalée lors de diverses hyperlipémies expérimentales.

Il convient de rappeler que l'hyperlipémie par agents tensio-actifs se distingue, par deux caractères, des surcharges lipidiques toxiques ou alimentaires : la présence du foie est nécessaire pour que se développe la réaction escomptée; d'autre part, le taux des lipides hépatiques ne subit guère de modifications, et en tout cas n'est jamais accru.

Comment expliquer l'effet paradoxal de l'acide thioctique, constaté par nous dans l'hyperlipémie par tween ? Il n'est actuellement pas possible de résoudre ce problème, d'autant que le mécanisme de production de cette hyperlipémie, souvent discuté, est incomplètement élucidé.

Il semble qu'on doive rejeter les hypothèses d'une intensification du métabolisme du cholestérol (accroissement de la vitesse de formation) et d'une inhibition d'excrétion ou de dégradation, émises par Frantz et par Hirsch ([11]). Pour Friedman et Byers ([12]), l'accumulation initiale de phospholipides après injection d'agent tensio-actif déclencherait un appel de cholestérol à partir des réserves de l'organisme, d'où formation dans le sang de complexes lipidiques de faible diffusibilité. Morris et Courtice ([13]) ont récemment signalé qu'après administration de triton [*voir* ([10])], la distribution électrophorétique est modifiée, les lipoprotéines normales disparaissant pour faire place à un composant lipidique qui ne migre pas sur papier-filtre.

Il est possible que, pour sa part, l'acide thioctique, dont l'action sur l'oxydation des lipides reste problématique (Lardy, *loc. cit.*), entraîne de nouvelles modifications physicochimiques des lipoprotéines déjà altérées par l'agent tensio-actif. Il serait intéressant de vérifier ce dernier point.

Quoi qu'il en soit, nous avons observé que l'acide thioctique intensifie significativement, chez le Lapin, l'hyperlipémie déterminée par une injection intraveineuse de tween 80.

([1]) L'utilisation de ce composé en thérapeutique a été envisagée par divers auteurs (P. LARIZZA, *Minerva med.*, 47, 1956, p. 581-587; F. RAUSCH, *Arzneimittelforschung*, 5, 1955, p. 32-34, dans les hépatopathies); les résultats, actuellement peu nombreux, paraissent inconstants.

([2]) H. A. Lardy, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, **38**, 1952, p. 1003-1013; Cl. Liébecq, *Rev. méd. Liège*, **11**, 1956, p. 477-487, etc. Une mise au point sur ce sujet a été effectuée par P. Paysant, *Ann. Biol. clin.*, **12**, 1954, p. 569-576.

([3]) P. Larizza et F. Grignani, *Il policlinico*, *Sez. med.*, **63**, 1956, p. 1-23.

([4]) Les communications de ces auteurs ont été présentées au cours d'un symposium sur l'acide thioctique, à Naples, les 28 et 29 novembre 1955.

([5]) L. Businco, P. Ricci, G. Figola et L. Setzu, *Minerva med.*, **49**, 1958, p. 1353-1364.

([6]) A. Kellner, J. W. Correll et A. T. Ladd, *J. exp. Med.*, **93**, 1951, p. 373-383 et 385-398.

([7]) L. C. Fillios et G. V. Mann, *Circul. Res.*, **4**, 1956, p. 406-412.

([8]) J. L. Delsal, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1944, **26**, p. 99-105.

([9]) Les Laboratoires du Docteur Auclair, ont bien voulu nous procurer de l'acide thioctique synthétisé, et le Docteur M. Cachin, nous a cédé des ampoules de liponyl (provenance identique).

([10]) On peut rapprocher ce fait des résultats de Hirsch et Kellner, *J. exp. Med.*, **104**, 1956, p. 1-13 et 15-24, qui notent une diminution transitoire du cholestérol hépatique 24 h après la dernière injection de triton A 20; cet agent tensio-actif, qui détermine également une hyperlipémie, est un arylalcoyl polyéther-oxyde du phénol.

([11]) I. D. Frantz et B. T. Hinkelmann, *J. exp. Med.*, **101**, 1955, p. 225-232; R. L. Hirsch et A. Kellner, *J. exp. Med.*, **104**, 1956, p. 1-13 et 15-24.

([12]) M. Friedman et S. O. Byers, *Amer. J. Physiol.*, **190**, 1957, p. 439-445.

([13]) B. Morris et F. C. Courtice, *Quart. J. exp. Physiol.*, **190**, 1957, p. 439-445.

(*Laboratoire de Physiologie, Faculté de Médecine.*)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Mesures de probabilité sur l'espace de Banach* $C_0[0, 1]$. Note (*) de M. **Joseph Kampé de Fériet**.

1. Dans une Note précédente ([1]), nous avons établi que, à toute suite de variables aléatoires $[\eta_1, \ldots, \eta_n, \ldots]$ vérifiant la condition

$$\text{(B)} \qquad \sum_{q=1}^{q=+\infty} \mathrm{E}\Big[\sup_{n\in \mathrm{N}_q} |\eta_n|\Big] < +\infty,$$

correspond une mesure de probabilité sur $C_0[0, 1]$, telle que toute fonctionnelle linéaire soit mesurable (L-mesure). Conservant les mêmes notations, posons

$$(1) \qquad \mathrm{J}_n = \left\{ t : \frac{p_n}{2^{q_n-1}} \leq t < \frac{p_n+1}{2^{q_n-1}} \right\},$$

$$(2) \qquad \xi_n = \Delta_{\mathrm{J}_n} x(t) = x\left(\frac{p_n+1}{2^{q_n-1}}\right) - x\left(\frac{p_n}{2^{q_n-1}}\right),$$

$$(3) \qquad \eta_n = \Delta^2_{\mathrm{J}_n} x(t) = x\left(\frac{2p_n+1}{2^{q_n}}\right) - \frac{1}{2}\left[x\left(\frac{p_n+1}{2^{q_n-1}}\right) + x\left(\frac{p_n}{2^{q_n-1}}\right)\right].$$

Des équations de récurrence :

$$\xi_{2n} + \xi_{2n+1} = \xi_n, \qquad \xi_{2n} - \xi_{2n+1} = 2\eta_n$$

on déduit, en tenant compte de $\xi_1 = 0$, l'expression générale

$$\xi_n = \frac{(-1)^{\alpha_1}}{2^{q-2}} \eta_{n_1} + \frac{(-1)^{\alpha_2}}{2^{q-3}} \eta_{n_2} + \ldots + (-1)^{\alpha_{q-1}} \eta_{n_{q-1}} \qquad (q \geq 2) \tag{4}$$

où les entiers n_j et les α_j ($= 0$ ou 1) sont déterminés univoquement pour tout $n \in N_q$ par

$$n_1 = 1 \in N_1, \qquad n_2 = 2n_1 + \alpha_1 \in N_2, \qquad \ldots, \qquad n_q = 2n_{q-1} + \alpha_{q-1} = n \in N_q. \tag{5}$$

THÉORÈME 1. — *Toute* L-*mesure de probabilité sur* $C_0[0, 1]$ *se déduit d'une suite de v. a.* $[\eta_1, \ldots, \eta_n, \ldots]$, *telles que*

$$\text{Prob}\left[\lim_{n \to +\infty} \xi_n = 0\right] = 1, \tag{D}$$

en posant

$$x(t) = \sum_1^{+\infty} \eta_n e_n(t). \tag{6}$$

Ceci résulte de la proposition : pour que la série (6) converge uniformément sur $[0, 1]$, il faut et il suffit que les constantes η_n soient telles que $\xi_n \to 0$. En effet, quelles que soient les η_n, la série (6) converge toujours sur l'ensemble $\mathcal{D}$ des points dyadiques, puisque son développement y est limité ; or, la condition $\xi_n \to 0$ est nécessaire et suffisante pour que cette somme soit *uniformément* continue sur $\mathcal{D}$.

2. Parmi les mesures satisfaisant (D), mais non (B), la classe suivante possède des propriétés intéressantes. Posons

$$A_q = \sup_{n \in N_q} |\xi_n|; \tag{7}$$

$$B_q = \sup_{n \in N_q} |\eta_n|, \tag{8}$$

$$C_q = 2^{-q+1} \sum_1^{q-1} 2^j B_j \qquad (q = 2, 3, \ldots) \tag{9}$$

et considérons les conditions :

(E₁) les v. a. η_n sont indépendantes;

$$\sum_1^{+\infty} E(B_q^2) < +\infty; \tag{E$_2$}$$

$$\lim_{q \to +\infty} 2^{-q+1} \sum_1^{q-1} 2^j E(B_j) = 0. \tag{E$_3$}$$

Il est clair que $(B) \Rightarrow (E_2) \cap (E_3)$, mais la réciproque est fausse comme le prouve l'exemple des variables aléatoires indépendantes :

$$\eta_n = -a_q \quad \text{ou} \quad +a_q \left(\text{Prob} = \frac{1}{2}\right) \qquad \text{pour} \quad n \in N_q, \qquad a_1 = \frac{1}{2}, \qquad a_q = \frac{q-1}{2q(q+1)}$$

pour lesquelles :

$$E(B_q) = a_q, \qquad E(B_q^2) = a_q^2, \qquad C_q = \frac{1}{q}.$$

Or, en vertu d'une proposition connue de A. Kolmogoroff [2], les trois propositions (E_j) impliquent : $C_q \to 0$ presque sûrement ; comme : $0 \leqq A_q \leqq C_q$, elles impliquent donc (D) ; par conséquent, *les conditions* (E_j) *sont des conditions suffisantes, plus générales que* (B), *pour la définition d'une* L-*mesure de probabilité sur* $C_0[0, 1]$.

Théorème 2. — *Si les v. a.* η_n *satisfont les* (E_j) *et si*

(10) $$E(\eta_n) = 0, \qquad E(\eta_n^2) = \sigma_q^2 \qquad (n \in N_q),$$

toute fonctionnelle linéaire $x^\star(x)$ *sur* $C_0[0, 1]$ *est une variable aléatoire définie par la série presque sûrement convergente :*

(11) $$x^\star(x) = \sum_1^{+\infty} \eta_n \int_{J_n} e_n(t)\, dV(t),$$

($V(t)$ à variation bornée sur $[0, 1]$), *dont la moyenne et la variance ont pour valeur*

(12) $$E[x^\star(x)] = 0,$$

(13) $$E[x^\star(x)^2] = \sum_{q=1}^{q=+\infty} \sigma_q^2 \sum_{n \in N_q} \int_{J_n \times J_n} e_n(t)\, e_n(s)\, dV(t)\, dV(s).$$

La convergence presque sûre de (11) résulte de celle de (6), parce que la convergence forte entraîne la convergence faible ; d'autre part la convergence de (13) résulte de deux remarques :

(*a*) $$\sum_1^{+\infty} \sigma_q^2 \leqq \sum_1^{+\infty} E(B_q^2) < +\infty,$$

(*b*) $$\left| \sum_{n \in N_q} \int_{J_n \times J_n} e_n(t)\, e_n(s)\, dV(t)\, dV(s) \right| \leqq \int_\Delta |dV(t)| \,.\, |dV(s)|,$$

où

$$\Delta = \{ (t, s) : 0 \leqq t \leqq 1, \qquad 0 \leqq s \leqq 1 \}.$$

3. Théorème 3. — *Si les* η_n *sont des v. a. normales satisfaisant les* (E_j) *et* (10), *tout ensemble fini de fonctionnelles linéaires* $[x_1^\star(x), \ldots, x_p^\star(x)]$ *suit une loi normale à p variables, déterminée par les moments*

(14) $$E[x_j^\star(x)] = 0,$$

(15) $$E[x_j^\star(x)\, x_k^\star(x)] = \sum_{q=1}^{q=+\infty} \sigma_q^2 \sum_{n \in N_q} \int_{J_n \times J_n} e_n(t)\, e_n(s)\, dV_j(t)\, dV_k(s).$$

En effet, il résulte du théorème 2 que chacune des fonctionnelles linéaires $x_j^\star$

est une v. a. normale (³), dont la moyenne et la variance sont données par (12) et (13); toute combinaison linéaire $a_1 x_1^*(x) + \ldots + a_p x_p^*(x)$, étant évidemment une fonctionnelle linéaire $x^*(x)$, est donc elle-même une v. a. normale : ce qui, en vertu d'une proposition connue, implique que $[x_1^*, \ldots x_p^*]$ suit une loi normale à p variables.

THÉORÈME 4. — *Les conditions restant celles du théorème* 3, *la fonction* $x(t)$, *définie par* (6), *est une fonction aléatoire normale, c'est-à-dire que pour tout ensemble fini* $[t_1, \ldots, t_p]$ *les valeurs* $[x(t_1), \ldots, x(t_p)]$ *suivent une loi normale à p variables, déterminée par la moyenne et la covariance*

(16) $$\mathrm{E}[x(t)] = 0,$$

(17) $$\Gamma(t, s) = \mathrm{E}[x(t)\, x(s)] = \sum_{q=1}^{q=+\infty} \sigma_q^2 \sum_{n \in \mathrm{N}_q} e_n(t)\, e_n(s).$$

C'est une conséquence immédiate du théorème 3 puisque, pour t_j donné, $x(t_j)$ est une fonctionnelle linéaire.

En vertu de

(18) $$0 \leqq \sum_{n \in \mathrm{N}_q} e_n(t)\, e_n(s) \leqq 1,$$

la série (17) est uniformément convergente sur Δ; donc $\Gamma(t, s)$ est continue sur Δ. La covariance jouit d'une propriété remarquable :

Sauf sur la diagonale $t = s$ *le développement* (17) *est toujours limité; sur le carré* $\Delta_{j,k} = \{(t, s) : t \in \mathrm{J}_j, s \in \mathrm{J}_k\}$ *si* j *et* $k \in \mathrm{N}_q$ *et* $j \neq k$, *on a*

(19) $$\Gamma(t, s) = \alpha_{j,k} ts + \beta_{j,k} t + \gamma_{j,k} s + \delta_{j,k}.$$

En effet, pour que dans la somme (18) il y ait un terme non nul, il faut et il suffit que t et s appartiennent à un même J_n; si $t \neq s$, ceci est impossible pour $n \in \mathrm{N}_q$ dès que q satisfait à $2^{-q+1} \leqq |t - s|$; sur tout $\Delta_{j,k}$, j et $k \in \mathrm{N}_q$, $j \neq k$ le développement étant limité à la somme d'un nombre fini de produits $e_n(t) e_n(s)$, il a bien la forme (19).

(*) Séance du 16 juin 1958.

(¹) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 813 : à la ligne 1 du § 5, il faut lire $\alpha = 1$, au lieu de $\alpha = 2$.

(²) *Voir* par exemple : M. LOÈVE, *Probability Theory*, New-York, 1955, p. 238.

(³) C'est donc un exemple d'élément aléatoire laplacien dans un espace abstrait, dont la notion générale est due à M. FRÉCHET, *Ann. Inst. H. Poincaré*, 12, 1951, p. 1-18.

CYTOLOGIE PATHOLOGIQUE. — *Étude au microscope électronique des premiers stades de la lipophanérose dans les cellules histiocytaires.* Note de MM. **Albert Policard, André Collet** et Mlle **Suzanne Prégermain** (1).

Dans les cellules histiocytaires du poumon en voie de lipophanérose, les premières formations lipidiques résultant de la démixion du cytoplasma apparaissent parallèlement avec des vacuoles liquides à contenu clair. Les mitochondries ne jouent aucun rôle dans ce processus.

Au cours de recherches sur les premiers stades de la silicose, nous avons été amenés à étudier, au microscope électronique de haute résolution, les premiers stades de la formation des gouttelettes lipidiques dans la dégénérescence par lipophanérose des cellules histiocytaires des granulomes pulmonaires expérimentaux chez le Rat. Sous l'influence de la silice en particules inframicroscopiques, le cytoplasma subit une démixion. En certains points, les lipides qu'il renferme (25 à 30 %) sont démasqués et apparaissent sous la forme de fines structures osmiophiles.

La technique suivie est du type habituel : fixation des granulomes par l'acide osmique à 2 % tamponné au véronal, inclusion au méthacrylate ou au Vinox, coupes ultrafines au microtome de Porter-Blum, avec le couteau de diamant de Fernandez Moran, examen au R. C. A., type EMU, 3 A.

Les résultats obtenus peuvent être ainsi résumés.

1. Les plus minimes formations lipidiques apparaissent comme de petites flaques très osmiophiles, de dessin très irrégulier, souvent en forme d'étoiles ou de branches irrégulières ou épineuses. Elles ont une largeur de 500 Å dans leurs points les plus minces et une longueur allant de 0,1 à 0,5 μ.

Ces structures sont toujours logées dans la matrice cytoplasmique fondamentale. Elles n'offrent aucun rapport morphologique ni avec les éléments du réticulum endoplasmique, ni avec les mitochondries.

2. A côté de ces structures osmiophiles inframicroscopiques, on en observe d'autres constituées de la façon suivante :

Autour d'une vacuole, ronde ou ovalaire, à contenu très clair, ayant de 0,2 à 0,5 μ de diamètre environ, se trouve disposée une couronne osmiophile ayant, suivant les points, une épaisseur de 200 à 1000 Å. Du côté de la vacuole, aucune membrane n'est visible. Il en est de même du côté du cytoplasma. Cette couronne osmiophile entourant une vacuole remarquablement claire donne à cette formation lipidovacuolaire un aspect très caractéristique. Dans l'intérieur de la vacuole, on observe quelquefois un petit corps allongé, en virgule ou en croissant, osmiophile, homogène,

non limité par une membrane, large de 200 Å environ sur 300 à 400 Å de long.

L'épaisseur de la couronne osmiophile n'a aucun rapport avec le diamètre de la vacuole. Certaines vacuoles très petites ont une couronne très large et *vice versa*, les coupes obliques étant naturellement laissées de côté pour cette appréciation.

Ces formations lipidovacuolaires doivent être distinguées de structures ayant le même aspect général mais différentes par leur taille plus grande et par l'aspect multilamellaire de leur couche périphérique osmiophile. Ces structures représentent l'origine des figures dites « myéliniques ». Elles feront l'objet d'une Note ultérieure.

3. Les formations lipidiques, avec ou sans vacuoles, n'ont aucun rapport morphologique direct avec les mitochondries présentes dans les cellules dans leur voisinage immédiat.

Cette constatation indiscutable infirme une opinion, soutenue en histologie, que la première apparition de la graisse dans la cellule se fait au niveau des mitochondries. Elle appuie, au contraire, l'opinion qui nie l'existence de rapports entre la lipidogénèse et les mitochondries (G. Levi) (2).

4. Nos observations confirment, d'autre part, dans l'ordre des grandeurs inframicroscopiques, les observations histologiques anciennes de Horning et Richardson (3), qui ont montré que la formation des premières gouttelettes de graisse, au cours de la lipophanérose des fibroblastes en culture *in vitro*, coïncidait toujours avec l'apparition, dans les mêmes points du cytoplasma, de vacuoles liquides à contenu clair. Les figures observées par nous correspondent, dans l'ordre inframicroscopique également, aux « Ringkörnern » d'Altmann (4).

On peut raisonnablement penser que l'apparition, au même point du cytoplasma, de lipides et de liquide non osmiophile, est le témoin morphologique inframicroscopique de la séparation du cytoplasma en deux phases, ce qui est l'essence même du processus de sa démixion.

Dans un travail prochain seront données les images microélectroniques de ce processus.

(1) Avec la collaboration technique de Christiane Reuet.

(2) G. Levi et A. Fajer, *Rendiconti Acc. Naz. d. Lincei*, 8e série, 10, 1951, p. 349; G. Levi, *Trattato di Istologia*, 4e éd., 1954, p. 207.

(3) E. S. Horning et K. C. Richardson, *Austr. J. exp. Biology*, 6, 1929, p. 229.

(4) R. Altmann, *Die Elementarorganismen und ihre Beziehungen zu der Zellen*, Leipzig, 2e éd., 1894.

M. **Paul Pascal** présente à l'Académie le Tome XII de l'Encyclopédie française, intitulé : *Chimie (science et industries)*, dont il a écrit le chapitre consacré à l'*élément et l'atome*.

M. **Albert Vandel** adresse en hommage à l'Académie son Ouvrage intitulé : *L'homme et l'évolution*, édition revue et augmentée.

DÉSIGNATIONS.

MM. **Georges Darrieus** et **Georges Darmois** sont désignés pour représenter l'Académie au **IIe Congrès international de Cybernétique**, qui se tiendra à Namur du 3 au 10 septembre 1958.

CORRESPONDANCE.

M. le **Ministre de l'Éducation nationale** invite l'Académie à lui présenter une liste de candidats à la Chaire de Radioélectricité générale, déclarée vacante au Conservatoire national des arts et métiers.

(Renvoi à la Section de Physique.)

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Triphényl-2.5.5 imidazolinone-4. Nouvelle synthèse. Étude sur sa formation dans l'ancienne synthèse par le benzile et la benzamidine*, par Guy Rio et André Ranjon (suite de la Note de MM. Charles Dufraisse, Guy Rio et André Ranjon, p. 1337);

2° *Une rivalité célèbre Réaumur et Buffon*, par Jean Torlais;

3° Académie des sciences de l'U. R. S. S. Institut de biochimie A. N. Bakha. *Doubil, nye vechtchestva i antotsiany vinogradnï lozy i vina*, par S. V. Dourmichidze (*Tannins et anthocyanes du sarment et du vin*);

4° German E. Villar : 1° *Nuevos argumentos en favor de la serie de los actínidos;* 2° *Investigación de trazas por radioactivación;* 3° *La incorporación de electrones f en las envolventes extranucleares de los lantánidos y de los actínidos.*

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Lois limites des termes variationnels des sommes normées.* Note(*) de M. **Robert Cogburn**, présentée par M. Georges Darmois.

Le problème des termes variationnels pour des suites de variables aléatoires indépendantes et identiquement distribuées a été résolu par Gnedenko ([1]) et Smirnov ([2]), et pour des suites à double indices par Loève ([3]). Dans cette Note nous obtenons les lois limites dans le cas intermédiaire des sommes normées.

1. *Problème et notations.* — Soient $X_1, X_2, \ldots$ une suite de variables aléatoires indépendantes à fonctions de distribution $F_1, F_2, \ldots$ (non nécessairement identiques) et posons $X_{nk}=(X_k-a_n)/b_n$ pour $k=1, \ldots, n$ où a_n et $b_n>0$ sont des nombres réels. Soient $X^*_{n1}\leqq X^*_{2n}\leqq\ldots\leqq X^*_{nn}$ les termes variationnels correspondants. L'indice r du terme X^*_{nr} est le *rang* de ce terme; le rang r peut être fixe ou varier avec n; si $s=n-r$ est fixe nous disons que le *rang final* est fixe. Le problème est de déterminer la classe des lois limites des O^*_{nr} dans les trois cas.

Sans autre hypothèse, toute loi peut être une de ces lois limites. Aussi nous introduisons avec Loève l'hypothèse que les X_{nk} sont uniformément asymptotiquement distribuées : il existe une suite des fonctions de distribution $\{\overline{F}_n\}$ telles que

$$\sum_{k=1}^{n}\left(F_k(b_n x+a_n)-\overline{F}_n(x)\right)\to 0 \quad \text{uniformément en } k \text{ pour tout } x.$$

Dans le cas des suites générales à double indice X_{nk}, $k\leqq k_n\to\infty$, les lois limites ont été données par Loève et sont

$$\text{(1)}\qquad F^L_r=\int_0^L \frac{t^{r-1}}{(r-1)!}e^{-t}\,dt \quad \text{dans le cas des rangs fixes,}$$

$$\text{(2)}\qquad M_{F_s}=\int_{-M}^{\infty} \frac{t^{s-1}}{(s-1)!}e^{-t}\,dt \quad \text{dans le cas des rangs finals fixes,}$$

$$\text{(3)}\qquad F^h=\frac{1}{\sqrt{2\pi}\,\sigma_\rho}\int_{-\infty}^{h} e^{-\frac{t^2}{2\sigma^2}}\,dt \quad \text{dans le cas } \frac{r_n}{n}=\rho_n\to\rho,$$
$$0<\rho<1, \qquad \text{où} \quad \sigma_\rho=\sqrt{\rho(1-\rho)}.$$

Dans le cas des sommes normées les fonctions L, M, et h sont de la forme

$$L(x)=\lim_{n\to\infty}\sum_{1}^{n}F_k(b_n x+a_n), \qquad M(x)=\lim_{n\to\infty}\sum_{1}^{n}(F_k(b_n x+a_n)-1),$$

et

$$h(x)=\lim_{n\to\infty}\sqrt{n}\left(\frac{1}{n}\sum_{1}^{n}(F_k(b_n x+a_n)-\rho_n)\right).$$

Il suffit d'étudier les fonctions h et L, puisque la classe des fonctions M s'obtient à partir de la classe des fonctions L en changeant le signe de fonctions L et en remplaçant x par $-x$.

Toute fonction non décroissante G sera continue à gauche, dite dégénérée si elle a au plus un point d'accroissement, et dite convexe (concave) si elle est convexe (concave) sur l'ensemble $[x : G(x) < \infty]([x : G(x) > -\infty])$.

2. *Cas des rangs fixes :*

THÉORÈME. — *La classe des lois limites non dégénérées pour les rangs fixes est caractérisée par les types suivants de la fonction non décroissante* L : (i) L *convexe*, (ii) $L(x) = 0$ *pour* $x < 0$, $L(e^x)$ *fonction convexe de* x, (iii) $L(-e^{-x})$ *fonction convexe de* x, $L(x) = \infty$ *pour* $x > 0$.

La suite des fonctions de distribution $\{F_n\}$ est dite *stable* s'il existe une suite numérique $\{\alpha_n\}$ telle que pour tout $\varepsilon > 0$,

$$\sum_1^n F_k(\alpha_n x + \varepsilon) \to \infty, \qquad \sum_1^n F_k(\alpha_n - \varepsilon) \to 0.$$

Soit $m_{c,x}$ le plus petit entier tel que $\sum_1^{m_{c,x}} F_k(x) > c$.

$\{F_n\}$ *est stable si et seulement si* $\sum_1^{m_{c,x}} F_k(x-\varepsilon) \to 0$ *pour* $x \to -\infty$ *pour tout* $\varepsilon > 0$ *et c arbitrairement grand. La suite de variables aléatoires* $\{X^*_{nr}\}$ *est stable pour un r fixe, et alors pour tout r fixe si et seulement si* $\{F_n\}$ *est stable.*

3. *Cas des rangs variables.* — Nous considérons le cas où $r_n/n = \rho_n \to \rho$, $0 < \rho < 1$. La classe des fonctions h dépend de la suite b_n.

Si la loi limite n'est pas dégénérée, alors ou bien $b_n \to 0$, $a_n \to a$ *avec* $F_1(a) = F_2(a) = \ldots = \rho$ *ou* $F_1(a+0) = F_2(a+0) = \ldots = \rho$, *où h est de la forme* $h(x) = -\infty, \gamma, +\infty$ *selon que* $x \leqq c$, $c < x \leqq d$, $d < x$, *respectivement, et alors chaque* $F_k(x) < \rho$ *pour* $x < c$, $= \rho$ *pour* $C < x < d$, *et* $> \rho$ *pour* $d < x$, *et* $\gamma = \lim \sqrt{n}(\rho - \rho_n)$.

THÉORÈME. — *Si* $b_n \to 0$, $1/[2n \log(b_n/b_{n+1})] \to \theta$, *alors la classe des lois limites dégénérées est caractérisée par les types suivants de la fonction non décroissante h :* (1) *Si* $\theta = \infty$ *toutes les lois possibles,* (2) *si* $\theta < \infty$, (i) *h convexe,* (ii) *h concave,* (iii) $h(-e^{-x}) - \theta \int^x h(e^{-t})\,dt$ *concave et* $h(e^x) + \theta \int^x h(e^t)\,dt$ *convexe, où la borne inférieure du domaine d'intégration est une constante arbitraire telle que l'intégrale soit finie.*

Dans le cas particulier des suites $F_1 = F_2 = \ldots = F$, on retrouve les lois de Gnedenko (¹) et de Smirnov (²).

(*) Séance du 16 juin 1958.

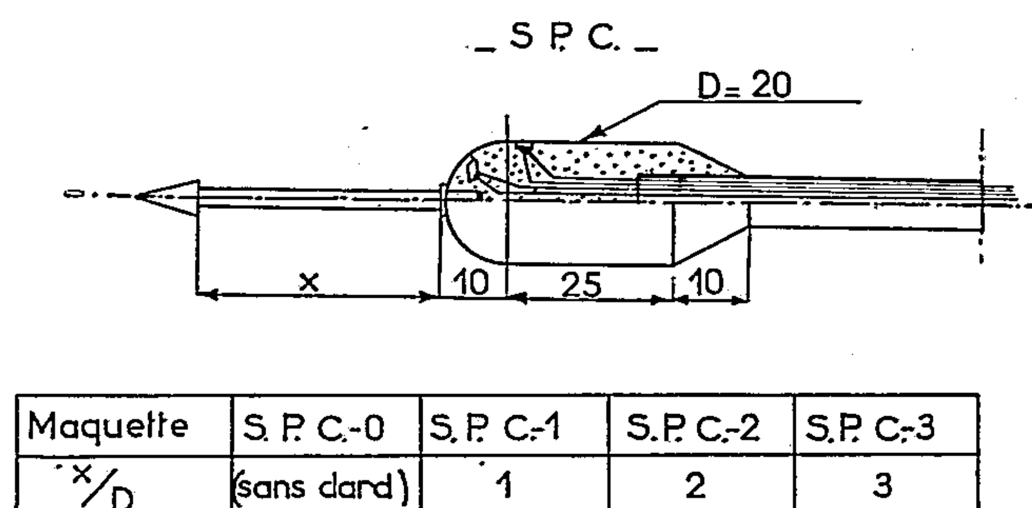
(¹) B. V. GNEDENKO, *Ann. Math.*, 44, 1943, p. 413-423.

(2) N. V. SMIRNOV, *Distribution limite pour des termes d'une suite variationnelle* (en russe), *Trudy matematisčeskogo instituta imeni V. A steklova*, 25, 1949, 60 pages.

(3) M. LOÈVE, *Proceedings of the Third Berkeley Symposium on Math. Stat. and Probability*, 2, 1956, p. 174-194.

AÉROTHERMODYNAMIQUE. — *Coefficient de transfert local et température effective à la surface d'un corps hémisphère-cylindre muni d'une antenne à* $M = 1,96$. Note (*) de MM. **JACQUES VALENSI**, **PIERRE MADIER**, et **PIERRE ISSARTIER**, présentée par M. Maurice Roy.

La méthode de mesure décrite dans une Note précédente a été appliquée à l'étude du transfert par convection à la surface d'un modèle hémisphère-cylindre, nu ou muni d'une antenne, comme représenté schématiquement dans la figure 1.



Maquette	S. P. C.-0	S. P. C.-1	S. P. C.-2	S. P. C.-3
x/D	(sans dard)	1	2	3

Fig. 1.

Le modèle, réalisé par moulage d'une matière plastique moussante (polystyrène expansé) est porteur de deux pastilles calorimétriques 1 et 2. Plusieurs antennes de différentes longueurs, dont l'extrémité avant est conique (angle au sommet 30°) peuvent être fixées à volonté sur le modèle.

Le ralentissement de l'écoulement au voisinage du sommet de l'hémisphère provoque le décollement de la couche-limite sur l'antenne, de sorte qu'une région conique de fluide mort se trouve formée à l'avant de l'hémisphère et en réduit la traînée. Le phénomène a été d'abord décrit par W. A. Mair (1), puis par D. Beastall et J. Turner (2).

Les striogrammes des figures 2 *a*, 2 *b*, 2 *c* et 2 *d* montrent les diverses configurations de l'écoulement qu'on peut observer à $M = 1,96$. Le maximum de réduction de traînée est obtenu pour la configuration 2 *b*, tandis que le minimum est obtenu pour la configuration 2 *c*. L'ouverture angulaire de l'onde de choc produite par le décollement de la couche limite correspond très approximativement à celle de l'onde de choc attachée qu'on observerait pour la surface conique solide d'angle au sommet égal à

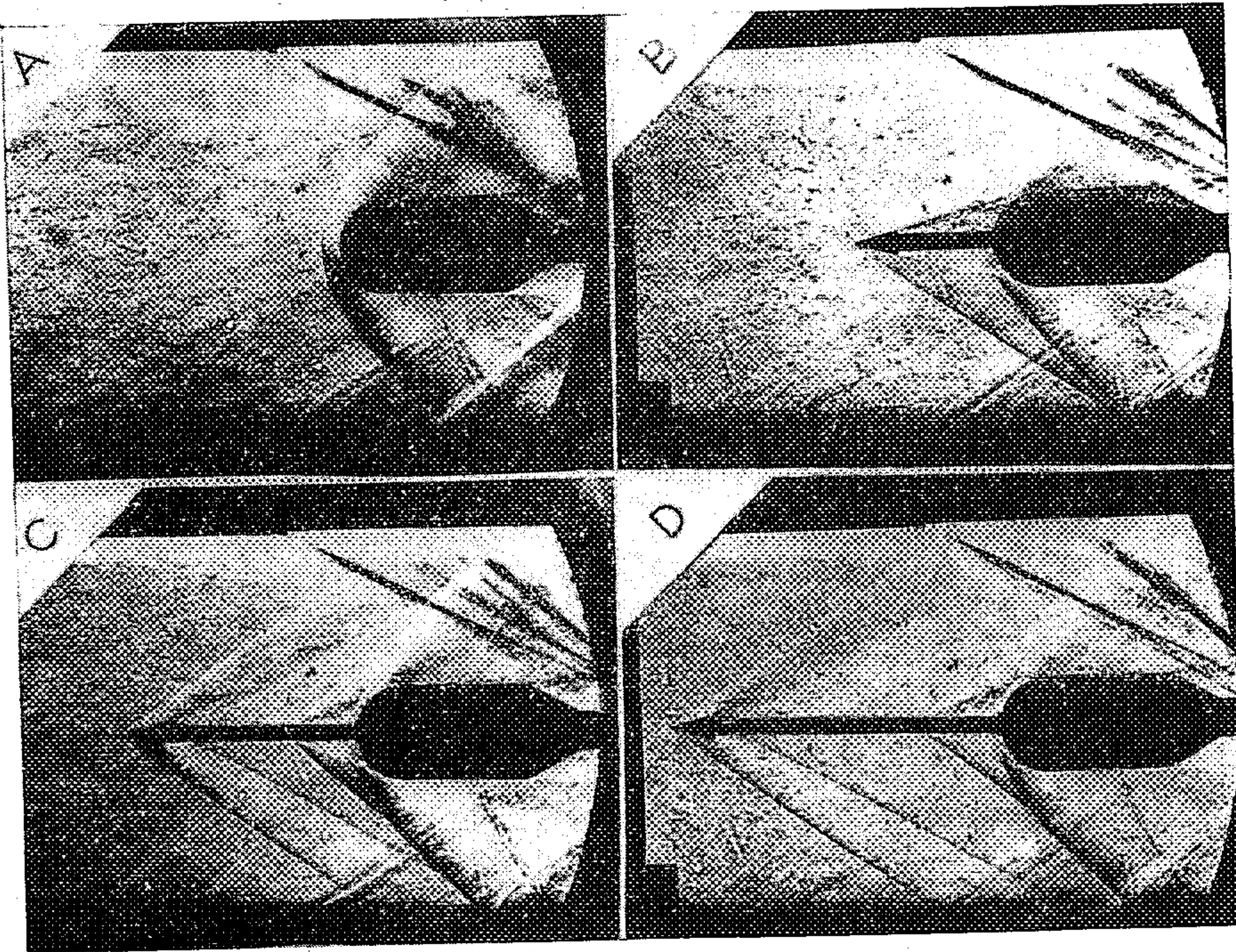

A
B
C
D

Fig. 2.

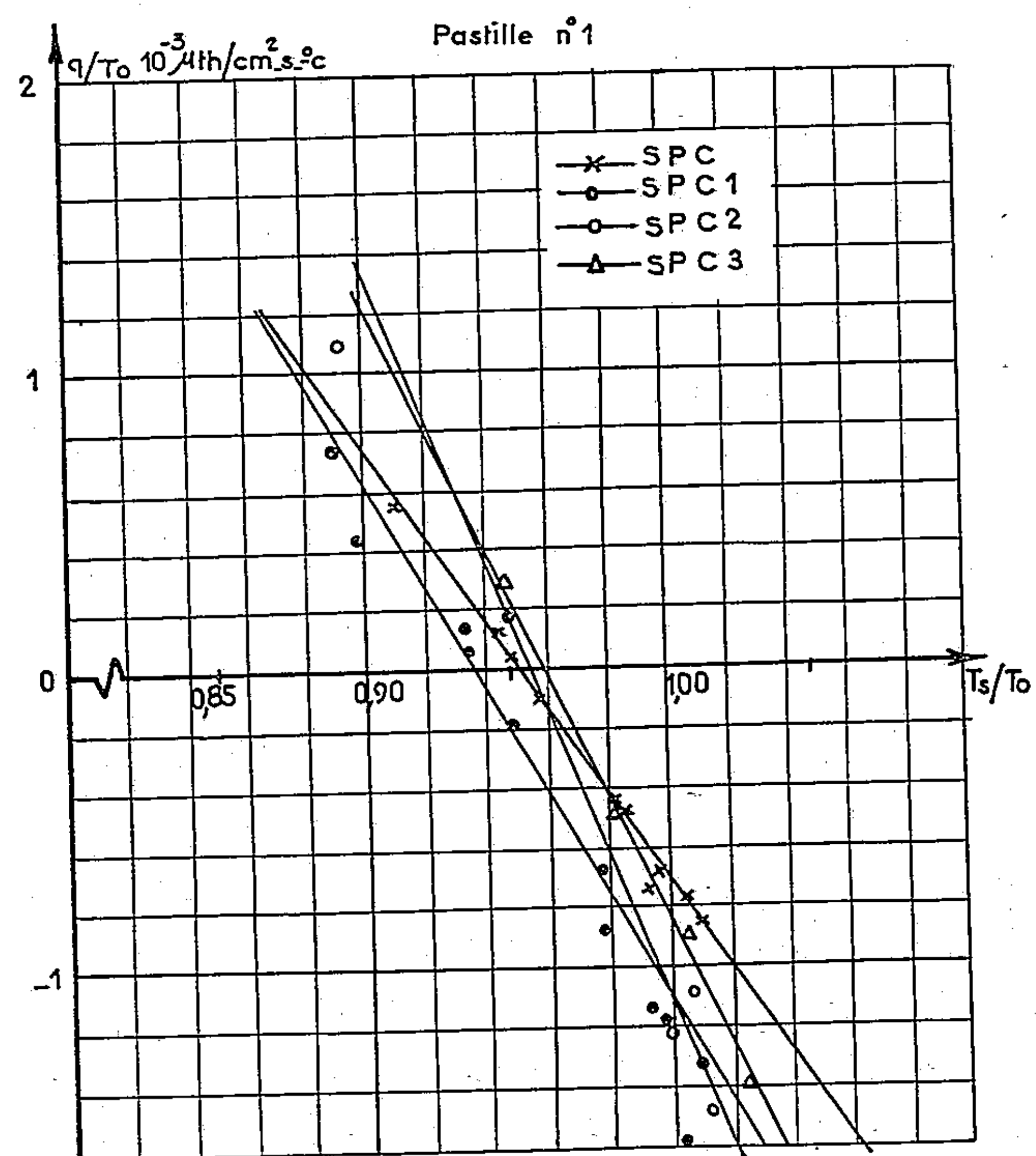

Pastille n°1
q/To 10⁻³ Jth/cm².s.°c
SPC
SPC 1
SPC 2
SPC 3
2
1
0
-1
0,85
0,90
1,00
Ts/To

Fig. 3.

celui de la surface conique enveloppant la région de décollement. D'autre part, la valeur de l'angle au sommet de cette surface conique est évidemment une fonction de la distance entre l'origine du décollement et le sommet de l'hémisphère, dont l'importance est liée à la répartition de la pression dans la couche limite entourant l'antenne. Il s'ensuit que cette distance est plus ou moins grande (et le cône plus en moins fermé) selon que l'écoulement dans la couche limite est laminaire ou turbulent.

La pastille 1 est placée sur le parallèle de l'hémisphère où le coefficient de pression demeure sensiblement constant quelle que soit la configuration utilisée (*a*, *b*, *c* ou *d*), tandis que la pastille 2 est placée immédiatement à l'aval du raccordement hémisphère-cylindre.

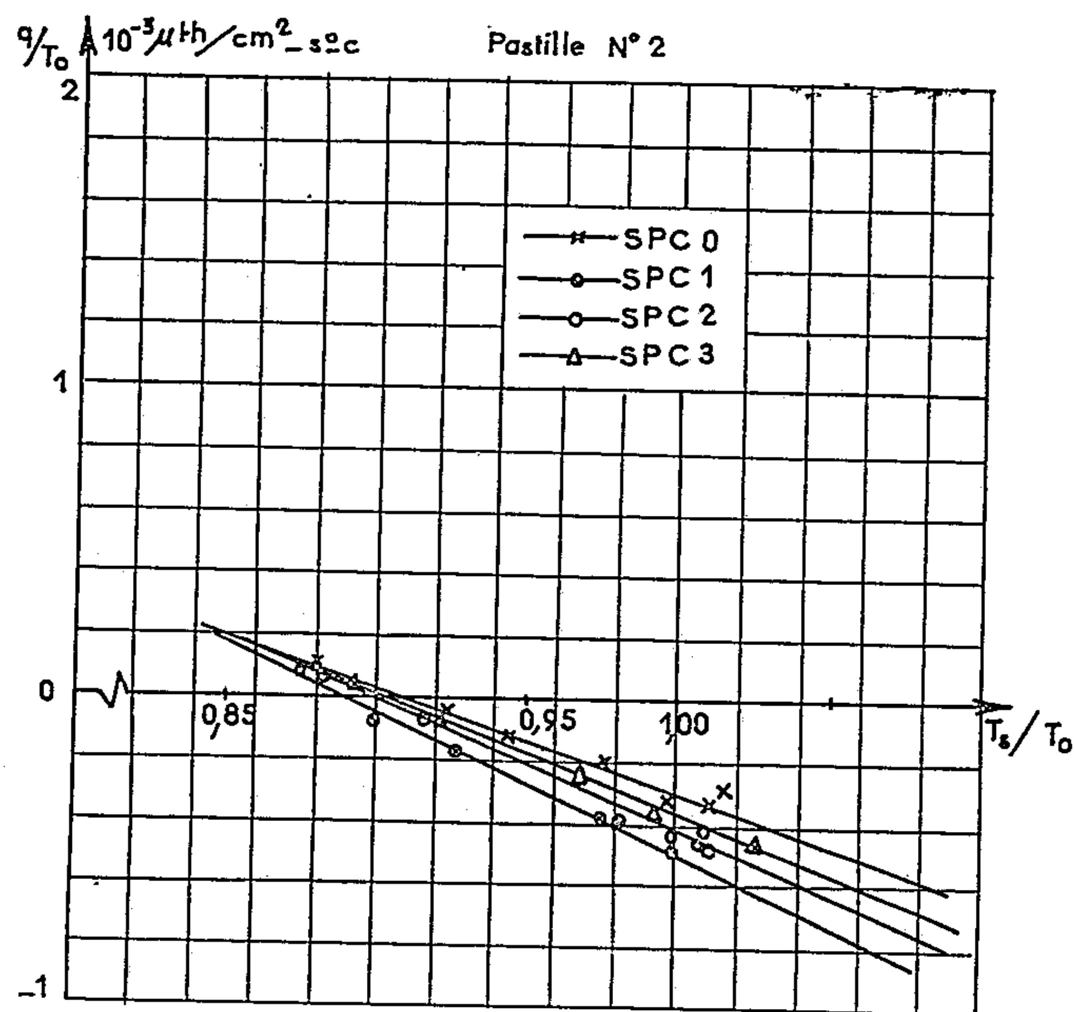


Fig. 4.

Les figures 3 et 4 représentent les diagrammes $q_i/T_0 = f(T_{si}/T_0)$ servant à la détermination graphique du taux de transfert $h = q/(T_s - T_e)$, et de la température effective T_e, correspondant au transfert nul pour chacune des pastilles séparément, lorsque la température du modèle est très sensiblement uniforme. Cette température effective ne représente plus la température athermane dont la définition a été rappelée dans une précédente Note ([3]), en raison de l'important gradient longitudinal de pression qui existe à la surface du modèle.

Les mesures présentes confirment les résultats énoncés dans la Note précédente, à savoir que la séparation de la couche limite, toutes choses égales d'ailleurs, abaisse légèrement la température effective mais augmente sensiblement le taux de transfert.

Ces mesures montrent en outre que, sur l'hémisphère et dans la région intéressée par le décollement, le taux de transfert augmente, toutes choses égales d'ailleurs, lorsque l'angle au sommet de la surface enveloppe du décollement augmente.

(*) Séance du 16 juin 1958.
(1) *Phil. Mag.*, 7e série, 43, 1952, p. 695.
(2) D. Beastall et J. Turner, *The effect of a spike protucding in Front of a Bluff Body at supersonic Speeds*, *A. R. D.*, 14, 1957, p. 892.
(3) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1495.

PHYSIQUE SOLAIRE. — *Étude spectroscopique des structures fines de la chromosphère.* Note de M. **Raymond Michard**, présentée par M. André Danjon.

Sur des spectres à grande dispersion de la chromosphère au bord (raie H_α) de nombreux spicules peuvent être individuellement détectés jusqu'au niveau de la photosphère. Nous donnons quelques résultats sur les profils de l'émission H_α et les effets Doppler de ces formations, ainsi qu'une interprétation qualitative du spectre H_α de la chromosphère.

La structure chromosphérique est caractérisée par la présence des spicules, jets de matière émettant en particulier les raies de l'hydrogène et la raie D_3 de l'hélium. On attribue en général à ces formations un rôle important, mais mal déterminé, dans le transfert de l'énergie de la photosphère à la couronne. Cependant on ne sait même pas encore si, aux diverses altitudes, ces jets sont plus chauds ou plus froids que le milieu dans lequel ils se produisent; on ignore les lois de leurs mouvements, ce qui laisse peu d'espoir d'en déterminer la cause. Nous avons entrepris un programme d'observations spectroscopiques en vue de contribuer à une meilleure compréhension du phénomène des spicules.

Observations. — A l'aide du spectrographe de 9 m de l'Observatoire de Paris-Meudon des centaines de spectres de la raie H_α au voisinage du limbe solaire ont été obtenus. Dans la méthode de « balayage spectroscopique » que nous employons, une caméra 35 mm enregistre automatiquement un spectre toutes les 2 s (pose 1 s), tandis que l'image du Soleil se déplace régulièrement dans la direction normale à la fente, à une vitesse de l'ordre de 1″ par seconde de temps. En 40 s, nous recueillons sur une bande chromosphérique de 18° de long, une vingtaine de spectres qui décrivent entièrement la variation très rapide de H_α avec l'altitude. On peut répéter l'opération toutes les minutes de manière à suivre l'évolution dans le temps des structures chromosphériques visibles en H_α.

Le réseau est employé dans le quatrième ordre avec une dispersion de 3,37 mm/Å et une bande passante de 0,03 Å. Le diamètre de l'image

solaire est de 12 cm pour les observations obtenues en septembre 1956 qui ont fait l'objet d'une étude détaillée, et de 14 cm pour les séries plus récentes.

Description des spectres de spicules. — Grâce à la grande dispersion employée, les documents obtenus par « bonnes images », révèlent dans la raie H_α une structure beaucoup plus détaillée que nos spectres antérieurs ([1]), ([2]). Au-dessus de 5 000 km, chaque spicule se traduit par une raie d'émission H_α de profil gaussien (parfois affecté de saturation) qui se détache sur un fond très faible de lumière photosphérique diffusée. Quand l'altitude décroît, la raie H_α de chaque spicule évolue de manière remarquable : *au centre de la raie* se développe une absorption qui augmente rapidement, de sorte que la contribution du spicule à l'émission chromosphérique générale devient imperceptible : mais les *ailes* du profil spiculaire, de $\pm$ 0,6 Å à $\pm$ 1 ou 2 Å continuent de se détacher, plus brillantes que le centre de la raie : celle-ci prend l'aspect bien connu d'une raie d'émission avec absorption centrale. Dans la basse chromosphère et parfois jusqu'au limbe, les ailes d'émission H_α des spicules restent visibles et peuvent se distinguer jusqu'à 2 Å du centre de la raie malgré le continuum photosphérique ([3]).

De 23 spicules visibles sur nos spectres le long d'un arc chromosphérique de 18°, les 13 plus intenses sont encore perceptibles par leurs ailes d'émission H_α à 3 000 km, 9 à 2000 km, 4 à 1000 km.

Ces apparences peuvent s'interpréter de la manière suivante : les spicules visibles dans la haute chromosphère conservent leur individualité dans la basse chromosphère, où leur opacité (et leur densité) augmente constamment; ils y sont noyés dans un milieu absorbant énergiquement H_α, mais dont la fonction-source est nettement inférieure à celle des spicules. Il semble donc que les spicules soient, au-dessous de 4 000 km, des éléments plus chauds que le milieu environnant, et n'occupant qu'une faible fraction de ce milieu.

Largeurs des profils spiculaires. — Les largeurs à mi-intensité des profils d'émission de H_α sur les spicules sont les suivantes :

Altitude (km)	>7 000	6–7 000	5–6 000	4–5 000
Demi-largeur (Å)......	1,08	1,20	1,30	1,57
Remarque	–	–	Saturation croissante	

Ces largeurs des raies varient beaucoup d'un spicule à l'autre. Mais le profil H_α d'un spicule donné à une demi-largeur constante au-dessus de 5 ou 6 000 km (puis croissante sous l'effet de la saturation aux altitudes plus basses).

Ces résultats contredisent nos données antérieures ([2]), mais sont en bon accord avec les mesures récentes d'Athay ([4]).

Dynamique des spicules. — Certains spicules ont une inclinaison suffisante pour que leur mouvement se manifeste par l'effet Doppler : la spectroscopie peut donc apporter des informations sur la dynamique de ces phénomènes, qui seraient inaccessibles autrement.

Nous avons constaté que, lorsqu'un spicule montre un effet Doppler important, celui-ci *croît rapidement avec l'altitude*, comme si le mouvement de matière correspondant était accéléré. Deux cas seulement ont permis des mesures assez précises : ils conduisent tous deux à des variations de la vitesse avec l'altitude remarquablement voisines, bien que différant d'un facteur constant lié aux inclinaisons différentes des deux jets sur la ligne de visée.

Les séries d'observations répétées toutes les minutes durant 5 mn, que nous avons obtenues montrent uniquement des spicules croissant ou décroissant de brillance avec un effet Doppler constant, sans qu'on trouve de cas où un renversement d'effet Doppler suggérerait une montée de matière suivie de retombée. Toutefois ces remarques reposent sur des documents encore très peu nombreux et nous ne les publions qu'à titre indicatif.

(1) R. Michard et G. Laborde, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 8e série, 19, n° 5, 1955, p. 283.

(2) R. Michard, *Ann. Astrophys.*, 19, 1956, p. 1.

(3) G. Laborde, R. Michard et R. Servajean, *Ann. Astrophys.*, 20, 1957, p. 209.

(4) R. G. Athay, *Ann. Astrophys.* (sous presse).

(*Observatoire de Paris-Meudon.*)

ASTROPHYSIQUE. — *La méthode variationnelle pour les problèmes de transfert du rayonnement. Formation non cohérente d'une raie d'absorption dans le modèle Milne-Eddington.* Note (*) de M. **Sueo Ueno**, présentée par M. André Danjon.

La méthode variationnelle de R. E. Marshak (1) pour la solution du problème de Milne a été un peu modifiée par V. Kourganoff (2) et Su-Shu Huang (3), indépendamment, de façon que les équations simultanées qui déterminent les paramètres dans la fonction d'essai soient linéaires. Ensuite, Su-Shu Huang (4) a appliqué sa méthode variationnelle au problème de la formation d'une raie d'absorption par diffusion cohérente dans le modèle Milne-Eddington (M.-E.).

Dans la présente Note, étendant sa méthode variationnelle à la diffusion non cohérente, nous obtenons une formule explicite simple pour le profil d'une raie d'absorption en diffusion non cohérente dans le modèle M.-E.

Tout d'abord, nous devons faire les hypothèses suivantes :

1° Les variations du coefficient d'absorption continue et de la fonction de Planck $B_\nu(\tau)$ dans l'intervalle (ν_1, ν_2) peuvent être négligées.

2° Le rapport η_ν du coefficient d'absorption d'une raie au coefficient d'absorption continue est indépendant de la profondeur.

3° La fonction de Planck est une fonction linéaire de la profondeur optique continue τ,

$$B_\nu(\tau) = b_0 + b_1\tau. \tag{1}$$

4° Le coefficient ε représentant la proportion de rayonnement thermique associée avec une raie d'absorption est indépendant à la fois de la fréquence et de la profondeur.

L'équation intégrale de Schwarzschild-Milne appropriée au cas présent s'écrit sous la forme modifiée suivante :

$$\mathfrak{J}_\nu(\tau) = (b_0 + b_1\tau) + \varpi_\nu G(\tau), \tag{2}$$

où $\mathfrak{J}_\nu(\tau)$ est la fonction-source, ϖ_ν est l'albedo pour la diffusion simple, et $G(\tau)$ est donné par

$$G(\tau) = -(b_0 + b_1\tau) + \Gamma_\tau\{b_0 + b_1\tau\} + (1 - \varepsilon)\,\Theta_\tau\{G(\tau')\}. \tag{3}$$

Dans (3) les opérateurs intégraux linéaires Γ_τ et Θ_τ sont définis par

$$\left\{\begin{aligned} \Gamma_\tau\{f(\tau')\} &= \frac{1}{2}\int_{\nu_1}^{\nu_2} \frac{\eta_{\nu'}}{\eta n_{\nu'}}\,d\nu' \int_0^\infty f(\tau')\,E_1\left(\frac{|\tau - \tau'|}{n_{\nu'}}\right)d\tau', \\ \Theta_\tau\{f(\tau')\} &= \frac{1}{2}\int_{\nu_1}^{\nu_2} \frac{\eta_{\nu'}^2}{\eta}\,d\nu' \int_0^\infty f(\tau')\,E_1\left(\frac{|\tau - \tau'|}{n_{\nu'}}\right)d\tau', \end{aligned}\right. \tag{4}$$

où $E_1(u)$ est la fonction intégroexponentielle d'ordre 1 définie pour la valeur positive de l'argument u et où

$$\varpi_\nu = (1 - \varepsilon)\eta_\nu n_\nu, \qquad n_\nu = (1 + \eta_\nu)^{-1}, \qquad \eta = \int_{\nu_1}^{\nu_2} \eta_\nu\,d\nu. \tag{5}$$

La fonctionnelle du résolvant appropriée au cas présent est ([4])

$$\begin{aligned} \mathcal{L}(G) = &\int_0^\infty G(\tau)\left\{G(\tau) - (1 - \varepsilon)\,\Theta_\tau\{G(\tau')\}\right\}d\tau \\ &- \int_0^\infty G(\tau)\left\{b_1\int_{\nu_1}^{\nu_2} \frac{\eta_{\nu'}}{\eta n_{\nu'}}\,d\nu' \int_0^{n_{\nu'}} x' e^{-\frac{\tau}{x'}}\,dx' \right. \\ &\qquad \left. - b_0\int_{\nu_1}^{\nu_2} \frac{\eta_{\nu'}}{\eta n_{\nu'}}\,d\nu' \int_0^{n_{\nu'}} e^{-\frac{\tau}{x'}}\,dx'\right\}d\tau. \end{aligned} \tag{6}$$

où $x' = \mu' n_{\nu'}$.

D'une manière similaire au cas donné par Huang ([4]), nous écrivons une fonction simple d'essai sous la forme

$$G(\tau) = C\,e^{-m\tau}, \tag{7}$$

où $\hat{C}$ est le seul paramètre que nous devons déterminer et où m est la racine positive de l'équation

(8) $$\int_{\nu_1}^{\nu_2} \frac{\eta_{\nu'}^2}{\eta} d\nu' \int_0^{n_{\nu'}} \frac{dx'}{1 - m^2 x'^2} = \frac{1}{1-\varepsilon}.$$

Alors, substituant (7) à (6) et posant $\partial\mathcal{J}/\partial C = 0$, nous obtenons la valeur de C en fonction de m.

Donc, insérant (7) dans (2), la transformation de Laplace de (2) concernant $1/x = 1/\mu n_\nu$ donne l'intensité émergeant sous la forme

(9) $$I_\nu(0, \mu) = b_0 + b_1 \mu n_\nu + \frac{\varpi_\nu b_0 K(m)}{1 + m\mu n_\nu},$$

où

(10) $$\begin{cases} K(m) = A_0(m) - \beta_0 A_1(m), \qquad \beta_0 = \dfrac{b_1}{b_0}, \\[2ex] A_0(m) = \displaystyle\int_{\nu_1}^{\nu_2} \frac{\eta_{\nu'}}{\eta n_{\nu'}} d\nu' \int_0^{n_{\nu'}} \frac{\dfrac{x'\,dx'}{1+mx'}}{\dfrac{1}{2m}} \left\{ (1-\varepsilon) \int_{\nu_1}^{\nu_2} \frac{\eta_{\nu'}^2}{\eta} d\nu' \int_0^{n_{\nu'}} \frac{dx'}{1+mx'} - 1 \right\}^{-1}, \\[2ex] A_1(m) = \displaystyle\int_{\nu_1}^{\nu_2} \frac{\eta_{\nu'}}{\eta n_{\nu'}} d\nu' \int_0^{n_{\nu'}} \frac{\dfrac{x'^2\,dx'}{1+mx'}}{\dfrac{1}{2m}} \left\{ (1-\varepsilon) \int_{\nu_1}^{\nu_2} \frac{\eta_{\nu'}^2}{\eta} d\nu' \int_0^{n_{\nu'}} \frac{dx'}{1+mx'} - 1 \right\}^{-1}. \end{cases}$$

Dans le fond continu, nous avons

(11) $$I_c(0, \mu) = b_0(1 + \beta_0 \mu).$$

Donc, nous avons pour l'intensité résiduelle dans une raie

(12) $$r_\nu(\mu) = \frac{I_\nu(0, \mu)}{I_c(0, \mu)} = \frac{1}{1 + \beta_0 \mu} \left\{ 1 + \beta_0 \mu n_\nu + \frac{\varpi_\nu K(m)}{1 + m\mu n_\nu} \right\}.$$

De même, une formule correspondant à l'intensité résiduelle dans un flux émergent peut être écrite sous la forme

(13) $$R_\nu(\mu) = \frac{F_\nu(0)}{F_c(0)} = \frac{6}{3 + 2\beta_0} \left[\frac{1}{2} + \frac{\beta_0 n_\nu}{3} + (1-\varepsilon)\eta_\nu \frac{K(m)}{m} \left\{ 1 - \frac{1}{mn_\nu} \log(1 + mn_\nu) \right\} \right].$$

Les équations (12) et (13) donnent deux expressions analytiques simples pour une raie d'absorption en diffusion non cohérente dans le modèle M.-E.

(*) Séance du 16 juin 1958.

(1) R. E. MARSHAK, *Phys. Rev.*, 71, 1947, p. 688; B. DAVISON, *Phys. Rev.*, 71, 1947, p. 694; J. LE CAINE, *Phys. Rev.*, 72, 1947, p. 564.

(2) V. KOURGANOFF, *Ann. d'Ap.*, 12, 1949, p. 169.

(3) SU SHU HUANG, *Phys. Rev.*, 88, 1952, p. 50.

(4) SU SHU HUANG, *Ap. J.*, 117, 1953, p. 215.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la diffraction d'une onde électromagnétique plane par un demi-plan parfaitement conducteur.* Note (*) de M. **Paul Poincelot**, présentée par M. Louis de Broglie.

J'ai l'intention de montrer que la solution de Sommerfeld ([1]) satisfait à la condition aux arêtes, énoncée par M. Meixner, dont j'ai parlé dans une Note antérieure ([2]). M. Rice ([3]) retrouve le résultat de Sommerfeld en déterminant, par le calcul, la diffraction d'une onde électromagnétique plane par un cylindre parabolique, dont il fait tendre ensuite le paramètre vers zéro. La direction de propagation de l'onde est normale à l'arête et son angle d'incidence est $(\pi/2)-\theta$. Considérons un point $M(r, \varphi)$, r étant la distance à l'arête et φ, son angle polaire, tel que $\varphi=-\pi/2$ sur la face non éclairée, $\varphi=+3\pi/2$ sur l'autre.

M. Rice distingue deux cas :

A. Le champ électrique de l'onde incidente est parallèle à l'arête. Le champ électrique total est exprimé par

$$(1)\qquad E=\pi^{-\frac{1}{2}}e^{i\frac{\pi}{4}}\left\{e^{-ir\cos\varphi}\int_{-\infty}^{\sqrt{2r}\sin\frac{\varphi}{2}}e^{-it^2}dt-e^{ir\cos\varphi}\int_{\sqrt{2r}\cos\frac{\varphi}{2}}^{+\infty}e^{-it^2}dt\right\}$$

(éq. 2.1, p. 420)

valable pour $\theta=0$, soit sans l'incidence normale.

La densité superficielle de courant J, parallèle à l'arête, est donnée par

$$(2)\qquad \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}}\,J=\sqrt{\frac{2}{\pi}}\,e^{-i\frac{\pi}{4}}r^{-\frac{1}{2}}\cos\frac{\theta}{2}\left\{e^{-ir}-2i\sqrt{2}\sin\frac{\theta}{2}\,e^{-ir\cos\theta}\left(\pm r^{-\frac{1}{2}}\right)\int_{\pm\sqrt{2r}\sin\frac{\theta}{2}}^{+\infty}e^{-it^2}dt\right\},$$

(éq. 6.6., p. 453),

en écrivant r au lieu de $kr=2\pi r/\lambda$, le signe $+$ correspondant à l'ombre, le signe $-$ à la partie éclairée.

B. Le champ magnétique de l'onde incidente est parallèle à l'arête. Le champ magnétique total est

$$(3)\qquad \mathcal{H}=\pi^{-\frac{1}{2}}e^{i\frac{\pi}{4}}\left\{e^{-ir\cos\varphi}\int_{-\infty}^{\sqrt{2r}\sin\frac{\varphi}{2}}e^{-it^2}dt+e^{ir\cos\varphi}\int_{\sqrt{2r}\cos\frac{\varphi}{2}}^{+\infty}e^{-it^2}dt\right\}$$

(éq. 2.2, p. 420), pour $\theta=0$,

et la densité superficielle de courant, normale à l'arête :

$$(4)\qquad J_n=2\pi^{-\frac{1}{2}}e^{i\frac{\pi}{4}}e^{-ir\cos\theta}\int_{\pm\sqrt{2r}\sin\frac{\theta}{2}}^{+\infty}e^{-it^2}dt\qquad\text{(éq. 6.22, p. 457)},$$

avec le signe + pour la partie dans l'ombre, le signe — pour la partie éclairée, le sens positif de J_ρ étant celui qui se rapproche de l'arête sur la face éclairée, celui qui s'en éloigne dans l'autre. On remarque que J_ρ demeure fini au voisinage de l'arête, contrairement au premier cas. Il est facile de calculer le champ $\mathcal{H}$ dans le premier cas, le champ E dans le second, en écrivant les équations de Maxwell en coordonnées curvilignes orthogonales ([4]). On trouve facilement, pour le premier cas :

$$(5)\qquad -i\omega\mu_0\mu\mathcal{H}_r = \frac{1}{r}\frac{\partial E}{\partial\varphi},\qquad i\omega\mu_0\mu\mathcal{H}_\varphi = \frac{\partial E}{\partial r}.$$

A des facteurs constants près, les parties principales de $\mathcal{H}_r$ et de $\mathcal{H}_\varphi$, lorsque r tend vers zéro, sont :

$$(6)\qquad \mathcal{H}_r = r^{-\frac{1}{2}}\sin\left(\frac{\varphi}{2}-\frac{\pi}{4}\right),\qquad \mathcal{H}_\varphi = r^{-\frac{1}{2}}\sin\left(\frac{\varphi}{2}+\frac{\pi}{4}\right);$$

on voit que, pour $\varphi = -\pi/2$, (face sombre), et $\varphi = +3\pi/2$, (face éclairée), $\mathcal{H}_\varphi = 0$; le champ magnétique est tangent en ces points à la surface. Donc, sur la surface et le long de l'arête, $\mathcal{H}_n = 0$; la composante normale du champ magnétique est nulle en tous ces points. Le champ magnétique varie d'ailleurs en $r^{-1/2}$ comme le courant, puisque nous avons $\mathcal{H} = J$ en système Giorgi.

Dans le deuxième cas, nous appliquons les relations :

$$(7)\qquad i\omega\varepsilon_0\varepsilon E_r = \frac{1}{r}\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial\varphi},\qquad i\omega\varepsilon_0\varepsilon E_\varphi = -\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial r},$$

et nous trouvons la valeur principale du champ électrique, à des facteurs constants près, pour $r \to 0$,

$$(8)\qquad E_r = r^{-\frac{1}{2}}\sin\left(\frac{\varphi}{2}+\frac{\pi}{4}\right),\qquad E_\varphi = r^{-\frac{1}{2}}\sin\left(\frac{\varphi}{2}-\frac{\pi}{4}\right);$$

pour $\varphi = -\pi/2$ (face sombre), et $\varphi = +3\pi/2$, (face éclairée), nous avons $E_r = 0$; donc, la composante tangentielle du champ électrique total est bien nulle sur la surface et le long de l'arête ; d'ailleurs, $E_\varphi(\pi/2) = 0$.

Dans le deuxième cas, la densité superficielle de courant demeure finie, tandis que le champ électrique devient infini. En effet, nous citons, pour le courant J_u, l'équation de continuité $i\omega\rho = -\partial J_u/\partial r$, ρ étant la densité superficielle de charge électrique ; d'après l'expression (4), on voit qu'au voisinage de l'arête, ρ varie comme $r^{-1/2}\sin\theta/2$. Il en est de même du champ électrique total.

(*) Séance du 9 juin 1958.

([1]) *Math. Ann.*, 47, 1896, p. 317; Frank et von Mises; *Die Differential-und Integralgleichungen der Mechanik und Physik*, 2e éd., 1935, réimprimé en 1943, p. 808-856.

([2]) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3324

([3]) S. O. Rice, *Bell Syst. Techn. J.*, 33, n° 2, mars 1954, p. 417-504.

([4]) L. de Broglie, *Problèmes de propagations guidées d'ondes électromagnétiques*, 2e éd., 1951, p. 8.

ACOUSTIQUE. — *Étude théorique et expérimentale du rôle phonatoire de la cavité pharyngo-buccale assimilée à un pavillon. Voyelles chantées non nasalisées.* Note (*) de M. **Raoul Husson**, transmise par M. Jean Cabannes.

La cavité pharyngo-buccale, pendant la phonation, présente une fréquence de coupure et, aux grandes intensités, fait naître d'importantes distorsions de fréquences. Son fonctionnement est donc justiciable de la théorie de la propagation acoustique dans les pavillons, d'Yves Rocard, à partir de l'équation générale de laquelle diverses approximations peuvent être poussées.

1. Commencée en octobre 1956, l'étude expérimentale du fonctionnement phonatoire de la cavité pharyngo-buccale assimilée à un pavillon nous a déjà conduit ([1]) à lui accorder, dans le cas des voyelles tenues non nasalisées, la possession d'une sorte de *fréquence de coupure* dans la bande 2 300-2 500 cycles. Ce pavillon n'exerce notamment de distorsion d'amplitude sensible que sur les harmoniques de la fourniture laryngée inférieurs à cette fréquence.

2. Les résultats expérimentaux nouveaux suivant sont apparus :

a. En voix chantée, c'est-à-dire de *fréquence tenue,* le spectre vocalique terminal ne contient jamais que des harmoniques du fondamental. La théorie vocalique de Hermann, dite des *formants*, est donc à rejeter. Si des composants non harmoniques *semblent* exister dans les spectres vocaliques parlés, c'est que, en voix parlée, la fréquence du fondamental est toujours *fluctuante* (variations instantanées, d'une période à l'autre).

b. Dès que l'intensité d'émission atteint 70 dB (et parfois moins), le pavillon pharyngo-buccal crée des *distorsions de fréquences,* particulièrement nettes pour les harmoniques compris dans les zones formantiques (inférieures à la fréquence de coupure).

Il en résulte que, déjà à cette intensité, la fiction d'ondes d'amplitudes infiniment petites ne peut plus être acceptée. Elle l'est d'autant moins que, dans le chant théâtral, les intensités produites par certains sujets atteignent 120, 125 et même 130 dB à 1 m de la bouche (avec forte directivité). Il s'ensuit notamment que la théorie vocalique de Helmholtz, dite de la *résonance,* n'est valable que dans les limites d'une double condition : 1° pour des intensités *faibles* (inférieures à 60 dB environ), et 2° pour les harmoniques de la fourniture laryngée *inférieurs à la fréquence de coupure du pavillon.*

3. Dans le cas général, c'est-à-dire lorsque la fourniture laryngée contient des harmoniques supérieurs à la fréquence de coupure ou bien possède une intensité supérieure à 60 dB, l'étude du fonctionnement phonatoire du pavillon pharyngo-buccal doit nécessairement tenir compte : 1° d'une *propagation* à l'intérieur du pavillon, et 2° d'ondes d'*amplitudes finies.* On est conduit, dans

ces conditions, à lui appliquer l'équation générale de Rocard ([2]) :

$$\frac{1}{c^2}\left[\frac{S(x+y)}{S(x)}\right]^{\gamma}\left[1+\frac{\partial y}{\partial x}\right]^{\gamma+1}\frac{\partial^2 y}{\partial t^2}=\left[\frac{S(x+y)}{S(x)}\right]\frac{\partial^2 y}{\partial x^2}+\left[1+\frac{\partial y}{\partial x}\right]\frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{S(x+y)}{S(x)}\right],$$

où $S(x)$ est la section d'abscisse x du pavillon, γ le rapport des chaleurs spécifiques, c la vitesse du son, et y l'amplitude vibratoire (nullement supposée petite).

L'emploi de cette équation peut être développé par approximations successives dans diverses directions à l'aide d'un paramètre auxiliaire α arbitrairement petit :

1° Soit en partant des simplifications offertes par une section à croissance exponentielle en posant

$$S(x)=S_0\,e^{mx}+\alpha\Phi(x).$$

2° Soit en partant d'une section cylindrique (tuyau) et en posant

$$S(x)=A+\alpha\sum_i a_i\sin(\omega_i x+\varphi_i).$$

Dans ce dernier cas, l'utilisation de trois termes en $\sin(\omega_i x+\varphi_i)$ offre déjà une bonne représentation de la section du pavillon.

4. Si l'on se borne aux amplitudes infiniment petites, c'est-à-dire aux intensités faibles, les approximations peuvent se développer à partir de l'équation réduite donnée par Lord Rayleigh, et dite de Webster :

$$\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 y}{\partial t^2}=\frac{d^2 y}{\partial x^2}+\frac{\partial}{\partial x}\left[y\frac{1}{S}\frac{\partial S}{\partial x}\right].$$

On peut alors profiter diversement de la forme particulière du coefficient $(1/S)(\partial S/\partial x)$: *a.* soit en partant du tuyau $S=\text{Cte}$, comme l'a fait Meyer-Eppler ([3]) ; *b.* soit en partant du pavillon exponentiel ; *c.* soit en partant de la section $S(x)=x$ qui introduit initialement la fonction J_0 de Bessel.

5. Si, dans l'équation de Rocard, on ne néglige que les termes d'ordres supérieurs au second en ce qui concerne les amplitudes, on aboutit à l'équation réduite :

$$\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 y}{\partial t^2}=\frac{\partial^2 y}{\partial x^2}+\frac{\partial}{\partial x}\left[y\frac{1}{S}\frac{\partial S}{\partial x}\right]+\frac{\partial}{\partial x}\left\{\frac{1}{S}\frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{y^2}{2}\frac{\partial S}{\partial x}\right]\right\},$$

dans laquelle nous avons mis en évidence l'approximation précédente de Webster. On remarquera que cette *troisième réduite* de l'équation de Rocard a cessé d'être *linéaire*, alors que les deux premières l'étaient (équation des ondes planes d'amplitudes infiniment petites et équation de Webster).

En fait, les approximations ci-dessus (§ 3, 4 et 5) reviennent à développer l'équation générale de Rocard en fonction de *deux* paramètres *petits* : l'un, α, relatif au *profil* du pavillon ; l'autre, y, étant l'*amplitude* des ondes qui s'y propagent.

6. L'étude des conditions d'une séparation éventuelle des variables, c'est-à-dire de l'existence de solutions stationnaires de la forme

$$y = \varphi(x)\,\Psi(t),$$

conduit, dans les cas où ces solutions ne peuvent être représentées par la superposition de deux ondes se propageant en sens inverses, aux conditions d'existence des *phénomènes de coupure*.

(*) Séance du 16 juin 1958.

(1) R. Husson et L. Pimonow, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1261.

(2) Y. Rocard, *Dynamique générale des vibrations*, Masson, Paris, 2e éd., 1949, p. 363-414.

(3) W. Meyer-Eppler et G. Ungeheuer, *Z. Phonetik allg. Sprachwiss.*, 10, no 3, 1958, p. 245-257.

SEMI-CONDUCTEURS. — *Conductivité électrique du soufre sous l'action d'une onde de choc.* Note (*) de Mlle **Suzanne Joigneau** et M. **Jacques Thouvenin**, présentée par M. Francis Perrin.

1. Alder et Christian (1) ont mis en évidence une augmentation considérable de la conductivité électrique de certains cristaux ioniques ou moléculaires, l'iode et le phosphore rouge en particulier, lorsque ces isolants sont soumis, par l'action d'un explosif puissant, à des ondes de choc intenses. Ils émettent l'hypothèse que ces cristaux subissent, passé un certain seuil de pression, une transition à l'état métallique qui les rend conducteurs.

Sans avoir eu connaissance de cet article, nous avons entrepris un travail analogue sur le soufre et avons analysé, en fonction de la pression à laquelle était soumis le cristal, les variations de sa résistance électrique. Nous avons effectivement observé l'état métallique du soufre, mais cet état se traduit par une conductivité qui diminue considérablement avec la pression. Le métal-soufre jouirait donc de propriétés électriques fondamentalement différentes de celles des métaux usuels. Nous émettons l'hypothèse que les sauts d'électrons dans la bande de conductance sont liés statistiquement à la pression, plutôt qu'à la température. Sans préjuger de l'état physique du soufre dans l'onde de choc, nous pensons, qu'étant donné l'énorme pression, il reste dans un état cristallin. Dans ces conditions, sa température, telle que nous pouvons la déduire d'une équation d'état, reste d'un ordre de grandeur usuel (500°K pour $p = 50\,000$ atm).

2. *Dispositif expérimental.* — Le soufre se présente sous forme d'un cylindre de 55 mm de long et de 30 mm de diamètre, dans lequel sont plongées deux tiges de laiton, parallèlement à l'axe de la cartouche (*fig.* 1). Le moulage a lieu sous vide pour éviter la formation de bulles d'air occluses. Le cylindre de

soufre est collé en bout d'une cartouche d'explosif de même diamètre. L'extrémité des tiges de laiton se trouve à 10 mm de l'interface explosif-soufre. Le montage électrique est représenté sur la figure 1. La résistance instantanée qui apparaît entre les électrodes A et B est mesurée par la quantité $\rho = R(V_2/V_1)$. Les tensions $V_1(t)$ et $V_2(t)$ sont enregistrées chacune sur un oscillographe rapide. Un contact formé de deux fils juxtaposés, court-circuité par le passage de la détonation, sert à déclencher les balayages des deux oscillographes. Le condensateur électrochimique C, de 100 μF, préalablement chargé sous une centaines de volts, fournit le courant nécessaire à la mesure.

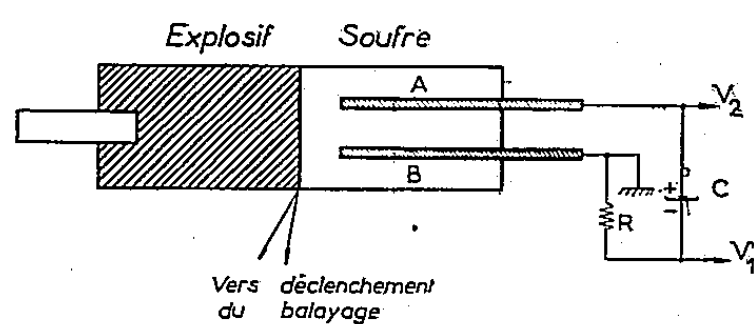


Fig. 1.

Six expériences ont été faites avec des valeurs de R allant de 3 à 100 Ω.

L'expérience montre alors que tout se passe comme si une zone conductrice, de longueur petite devant les autres dimensions, se déplaçait le long des électrodes, établissant entre elles, une résistance ρ augmentant au cours du temps. Il est normal qu'il en soit ainsi, puisque l'onde de choc s'affaiblit au cours de la traversée du milieu inerte que constitue le soufre, entraînant la décroissance des grandeurs physiques (pression, température) qui ont provoqué l'apparition de la conductivité électrique.

Plus précisément, dans l'intervalle de temps où les mesures sont assez précises, c'est-à-dire où

$$0,1 < \frac{V_2(t)}{V_1(t)} < 10,$$

la quantité $\log \rho/R = \log V_2/V_1$ est une fonction linéaire du temps (*fig.* 2).

Si R varie de 3 à 100 Ω, la pente de la droite obtenue reste constante et égale à $1/\tau$, avec

$$\tau = 1,00 \pm 0,05 \ \mu s.$$

Par conséquent, dans une gamme s'étendant de 0,3 à 1000 Ω, les variations de ρ au cours du temps obéissent à la loi empirique

$$\log \rho = a + \frac{t - t_1}{\tau}, \qquad (1)$$

t_1, dont la valeur sera précisée plus loin, représente l'instant où le front de l'onde de choc atteint les électrodes. La valeur de a est -2 ± 1.

3. *Relation avec les grandeurs de choc.* — La loi de propagation de l'onde

de choc dans le soufre a été évaluée graphiquement par la méthode des caractéristiques, compte tenu des dimensions et des propriétés thermochimiques de l'explosif utilisé. Les équations du choc jointes à l'équation d'état de Pack, Evans et James établie à partir des résultats expérimentaux de Bridgman (²), permettent de calculer la température et la pression correspondant à une vitesse D.

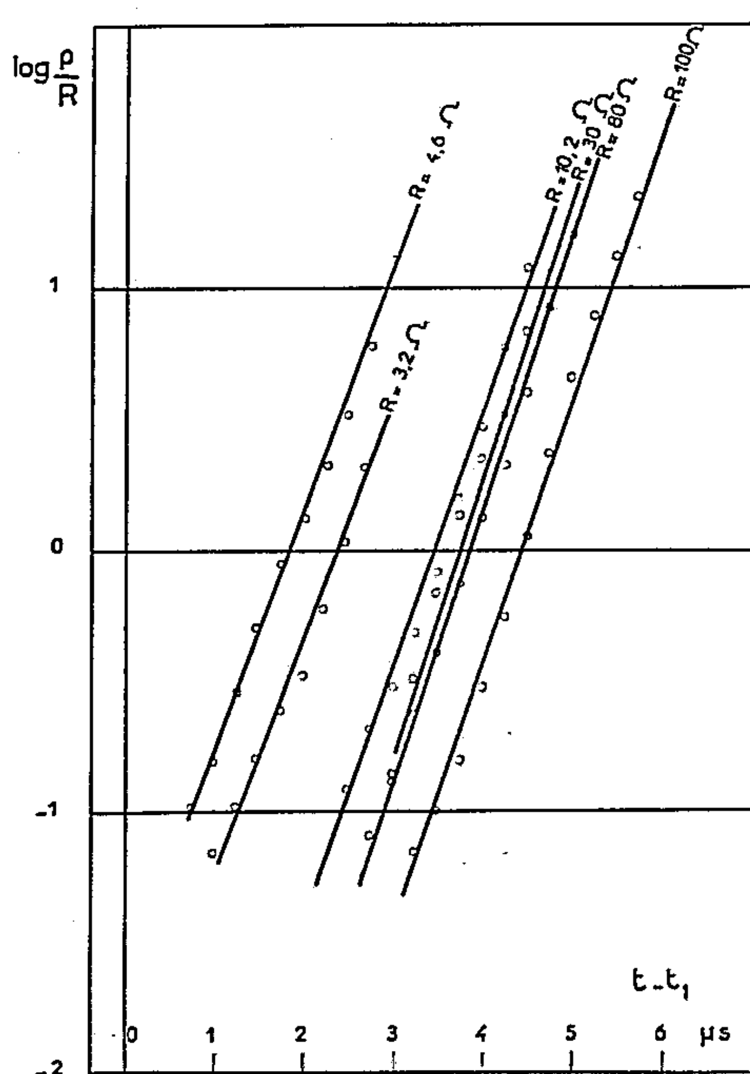


Fig. 2.

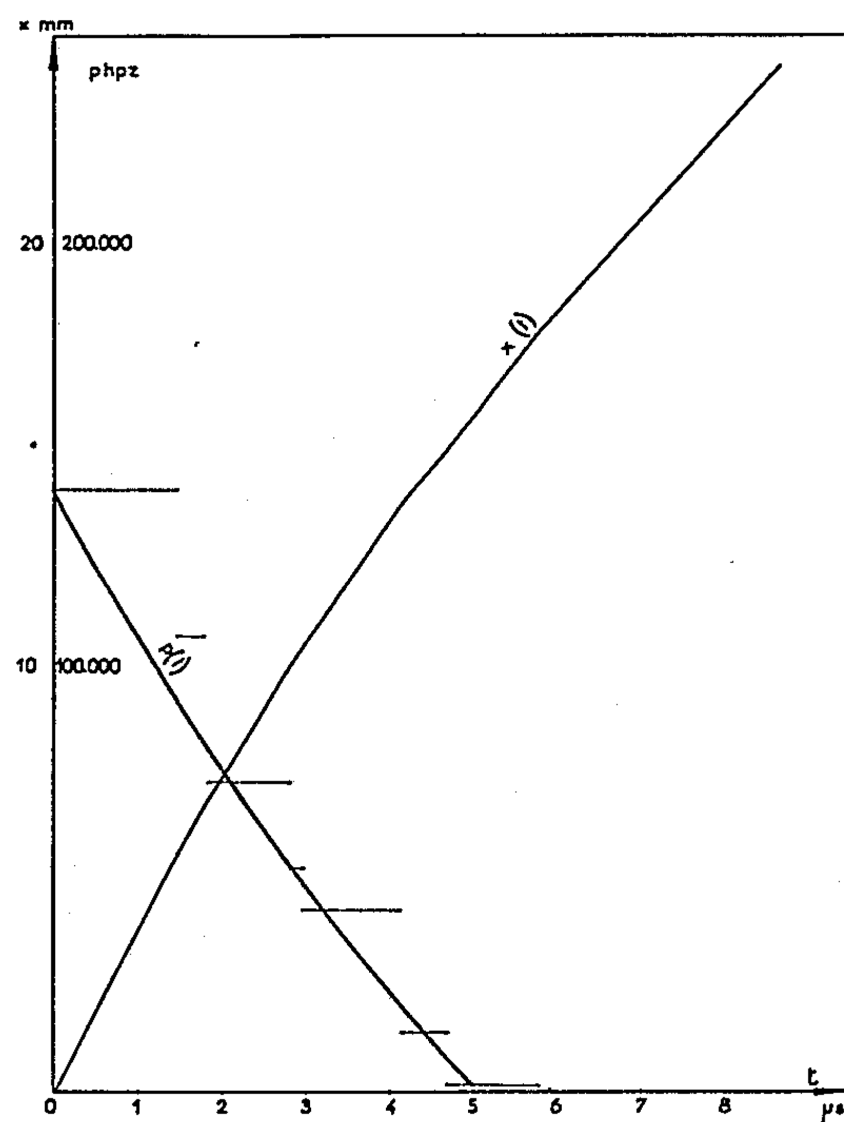


Fig. 3.

Le graphique D(t) conduit alors à un graphique $p(t)$ où, à une pression de choc donnée p, correspond un intervalle de temps. La courbe réelle $p(t)$ doit traverser ces intervalles en partant du point $t = 0$, $p = 142\,000$ hpz (*fig.* 3). Ce temps $t = 0$ est l'instant où l'onde de choc pénètre dans l'échantillon de soufre. A l'instant t_1, elle a parcouru 10 mm et se présente devant les électrodes. A partir du graphique $x(t)$, on détermine $t_1 = 2{,}8$ μs. La loi linéaire proposée en (1) pour les variations de ρ entre 0,3 et 1000 Ω peut ne plus être valable si l'on s'écarte de cet intervalle. Il est ainsi probable que, pour des pressions très élevées, ρ tende vers une valeur minimum, peu dépendante des variations de pression (état métallique pur) : entre cette valeur et 0,3 Ω, la constante τ évoluera entre l'infini et 1 μs. Du côté des grandes valeurs de ρ, il doit être possible de mettre en évidence une discontinuité dans la variation de ρ, si effectivement un seuil de pression est nécessaire pour observer l'état quasi métallique. Dans l'état actuel de nos mesures, ce seuil n'a pas été observé pour des pressions supérieures à 1 000 atm.

Enfin un travail plus précis doit tenir compte de la forme de l'onde de pression, de son étalement au cours du temps, et de la sommation des conductances élémentaires qui résulteraient de cet étalement. Le facteur géométrique qui permettrait de passer de la résistance mesurée à la résistivité doit aussi être déterminé.

(*) Séance du 16 juin 1958.

(1) B. J. ALDER et R. H. CHRISTIAN, *Phys. Rev.*, 104, 1956, p. 550.

(2) BRIDGMAN, *Phys. Rev.*, 57, 1940, p. 235, 273 et 342.

MAGNÉTISME. — *Réalisation d'une balance de translation pour la mesure des susceptibilités magnétiques à basse température.* Note (*) de M. **JOSEPH COHEN**, transmise par M. Louis Néel.

L'appareil le plus précis pour la mesure des susceptibilités paramagnétiques reste la balance de translation sous la forme finalement donnée par P. Weiss et R. Forrer. La fidélité et la stabilité de cet appareil sont remarquables mais dans certaines applications il manque parfois de sensibilité. Pour l'augmenter il faudrait diminuer la masse du pendule, mais c'est une opération difficile à réaliser, en raison de sa disposition en porte à faux. De plus, les dimensions et les dispositions générales de l'équipage sont telles qu'il est très difficile de le disposer en atmosphère contrôlée, soit pour éviter l'oxydation, soit en opérant à pression réduite, pour diminuer les courants de convection susceptibles de diminuer la sensibilité. Enfin, l'adaptation de cette balance aux très basses températures soulève quelques difficultés.

Afin d'éviter ces inconvénients, nous avons cherché à réaliser une balance de forme aussi compacte que possible. Pour cela l'équipage mobile a été constitué d'un triangle équilatéral horizontal entretoisé avec une tige verticale T (*fig.* 1) de 70 cm en constantan. Cette tige passe par le centre du triangle. Le triangle est suspendu à la manière habituelle au moyen de cinq fils de suspension de 40 cm de longueur qui réduisent à un seul mouvement de translation horizontal les six degrés de liberté de l'équipage. La masse de l'équipage mobile ne dépasse pas 10 g et peut descendre jusqu'à 1,5 g.

L'échantillon à étudier est placé à la partie inférieure de la tige T, dans le champ non uniforme de l'électro-aimant, à l'intérieur du vase à hélium, au voisinage d'un thermomètre à résistance de platine. La force subie par l'échantillon dans le champ est équilibrée par un système électromagnétique. La position d'équilibre de l'équipage est repérée à l'aide d'un condensateur plan dont l'une des armatures est fixe et l'autre solidaire de l'équi-

page mobile. Le condensateur forme l'une des branches d'un pont de Sauty : le déplacement de l'équipage déséquilibre ce pont.

Une platine mobile et un dispositif de réglage fin de la longueur des fils permet de centrer la balance.

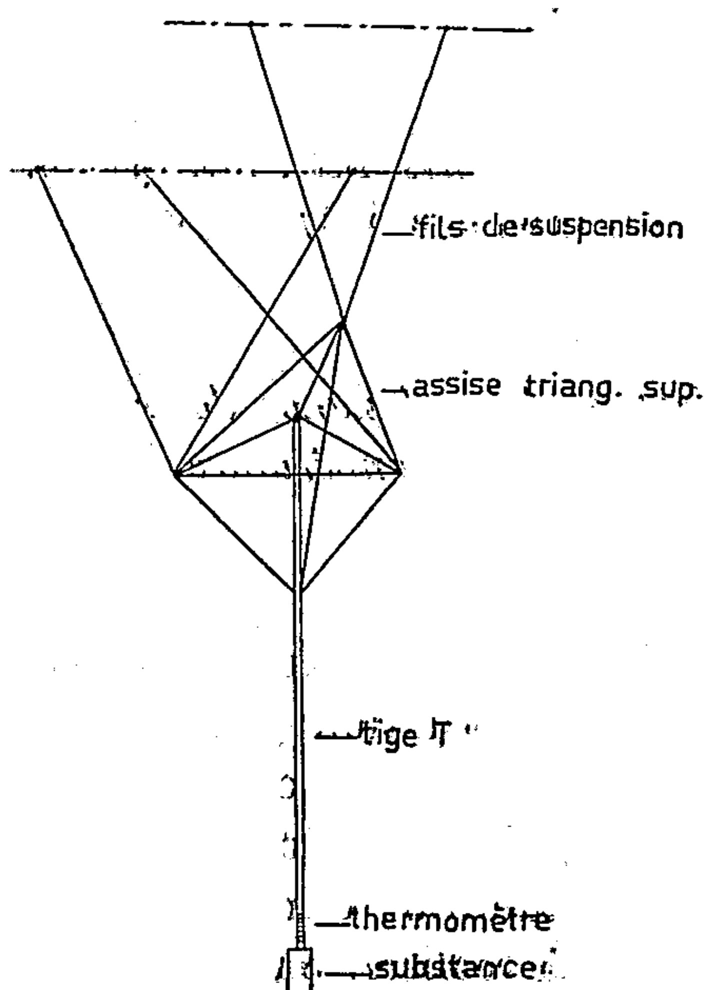


Fig. 1.

Une cloche en acier inoxydable coiffe l'ensemble et permet d'opérer en atmosphère contrôlée. Enfin, un tube à double paroi et à vide réglable isole la substance du tube réfrigérant et permet de faire varier la température de la substance d'une manière continue.

Compte tenu des données précédentes, un calcul simple montre qu'on doit atteindre avec la suspension légère de 1,5 g une sensibilité de 5.10^{-11} u.é.m. La susceptibilité spécifique de l'eau est de 7.10^{-7} u.é.m. et du mercure de $1,6.10^{-7}$. On doit donc obtenir une précision du millième sur la mesure du diamagnétisme d'un gramme d'eau ou de mercure.

A titre de contrôle, nous avons mesuré la susceptibilité de différentes substances. Des résultats concordants ont été obtenus pour le palladium, le chrome, l'alun de chrome, le mercure, l'eau. Ces résultats permettent de déterminer la constante d'attraction de l'appareil.

L'alun de chrome qui suit presque rigoureusement une loi de Curie permet d'effectuer l'étalonnage du thermomètre à résistance de platine entre 20 et 273° K. Au-dessous de 20° K la température est repérée à l'aide de la mesure de la tension de vapeur de l'hydrogène liquide ou de l'hélium liquide.

Pour vérifier la sensibilité de la balance et l'étalonnage du thermomètre à résistance de platine, nous avons mesuré la variation du diamagnétisme d'un gramme de mercure au voisinage de son point de fusion.

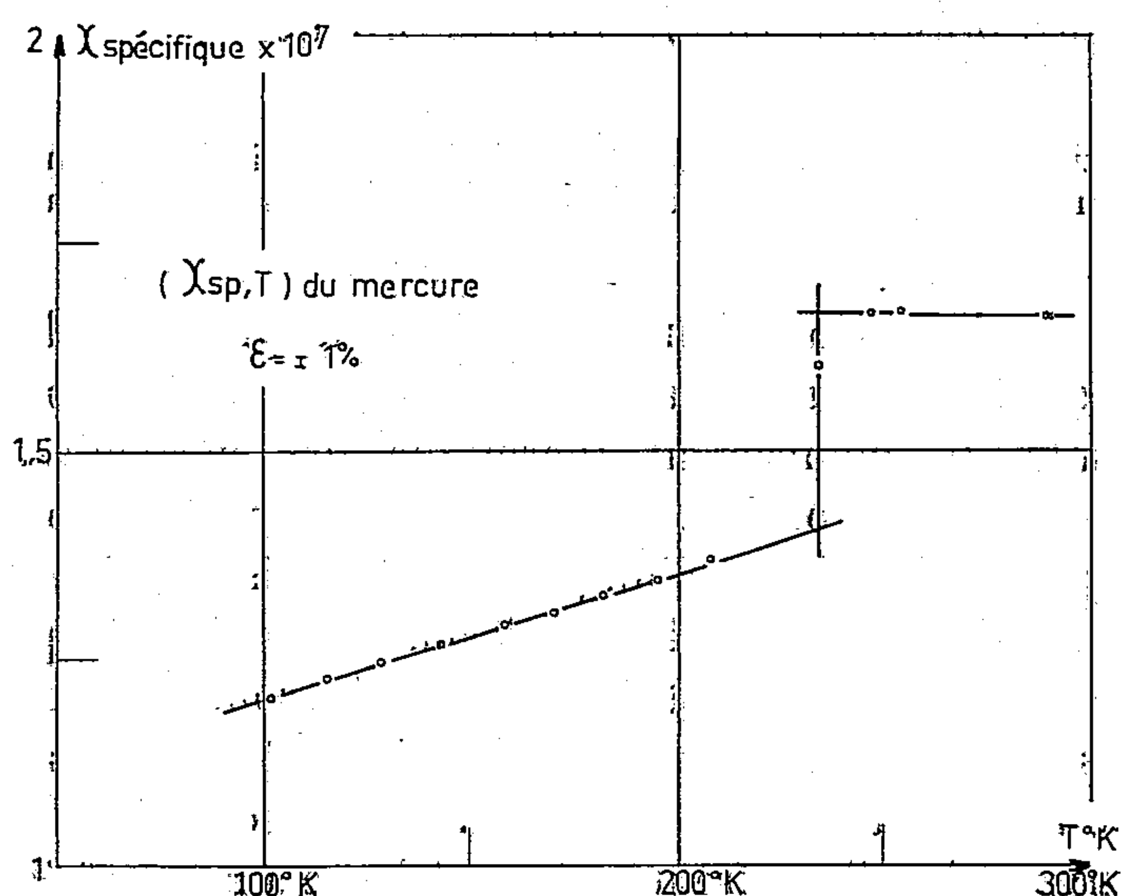


Fig. 2.

Les mesures reportées dans le tableau ci-joint ont été effectuées sur un gramme de mercure et avec la suspension lourde de 10 g. Les fluctuations des mesures sont bien de l'ordre de grandeur du millième.

T° K.	χ spécifique $\times 10^9$ du mercure.	T° K.	χ spécifique $\times 10^9$ du mercure.
101,5	120,64	195,5	134,45
115	122,74	208,5	136,8
128,5	125,01	234,5	160,16
142,5	126,75	247,5	166,58
158,5	129,15	254	166,70
170	130,57	290	166,02
187,5	132,61		

Des mesures thermomagnétiques entre 1,7 et 273° K ont porté sur des gallates de praséodyme, de néodyme et d'ytterbium. On retrouve à quelques pour-cent la valeur du moment théorique au voisinage de la température ordinaire. Conformément aux prévisions théoriques développées par Ayant on observe à basse température un changement du moment effectif. L'écart entre le moment calculé et le moment expérimental n'excède pas 5 %.

(*) Séance du 16 juin 1958.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble.*)

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *La « quatrième condition de réflexion » d'ondes électromagnétique dans un plasma.* Note (*) de MM. **Karl Rawer** et **Kurt Suchy**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'introduction d'un terme généralement négligé relatif à l'équation de Boltzmann modifie l'expression de l'indice utilisé habituellement en théorie magnéto-ionique.

La formule de dispersion d'une onde électromagnétique dans un plasma sous l'influence d'un champ magnétique constant a été obtenue d'abord, abstraction faite du mouvement thermique des particules. La formule originale d'Appleton ([1]) contient un terme dû à la polarisation du milieu, ce qui n'est pas justifié dans le cas d'un plasma où la distribution des charges est aléatoire. La formule appliquable au plasma a été donnée par Lassen ([2]). D'après cette formule il n'existe qu'une seule condition d'annulation de l'indice correspondant au rayon ordinaire désigné par le symbole o. Par contre pour le rayon extraordinaire on trouve deux conditions désignées par x et z. (Dans l'hypothèse d'une fréquence supérieure à la gyrofréquence.) Entre ces deux zéros relatifs au rayon extraordinaire se trouve un pôle de l'indice.

Il est bien connu qu'une onde électromagnétique ayant sa source dans l'espace extérieur est réfléchie par le plasma au niveau où l'indice devient nul (dans le cas où les chocs sont négligeables). Si en raison des chocs, un indice complexe doit être utilisé, les points d'annulation dans le plan complexe de $\tilde{X} = \omega_e^2/\omega^2/[1 + i(\nu/\omega)]$ sont donnés par

$$\tilde{X}_0 = 1; \qquad \tilde{X}_x = 1 - \tilde{Y}; \qquad \tilde{X}_z = 1 + \tilde{Y};$$

ω, pulsation de l'onde; ω_e du plasma; ν, nombre de chocs; ω_H, gyropulsation; $\tilde{Y} = \omega_H/\omega\,[1 + i(\nu/\omega)]$. Dans ce cas, le point d'annulation n'est pas atteint directement sur le parcours effectif de l'onde. Toutefois si le voisinage immédiat d'un de ces points est atteint, l'onde est réfléchie (avec une certaine atténuation). Pour la plupart des observations la condition x contrôle la réflexion du rayon extraordinaire, la condition z ne pouvant jouer que dans certaines conditions particulières.

Le pôle de l'indice est considéré par Mitra ([3]) comme une « quatrième condition de réflexion » tandis que Budden ([4]) arrive à la condition qu'il y a atténuation totale de l'onde, même si le nombre de chocs est nul. Ainsi l'existence de ce pôle pose un problème qui n'a pas encore trouvé de solution satisfaisante.

Or par un raisonnement assez différent, utilisant un modèle hydrodynamique du plasma, Larenz ([5]) a obtenu une équation de dispersion différente. Dans son équation le pôle de l'indice n'existe pas, du reste le comportement est sen-

siblement inchangé. Au voisinage de l'ancien pôle existe un couplage avec un troisième type d'onde désigné par Larenz sous le terme d'onde « acoustique » (à savoir longitudinale) du gaz électronique. Suivant l'analyse de Piddington (6) un résultat analogue peut être obtenu à partir de la théorie macroscopique de V. A. Bailey (7).

Afin de donner entièrement satisfaction, la théorie devait tenir compte du mouvement thermique. Une telle théorie ayant pour point de départ l'équation de Boltzmann a été développée par Davydov (8) d'une part, Jancel et Kahan (9) d'autre part. Introduisant des approximations qui paraissent assez légitimes les deux écoles retrouvent sensiblement l'ancienne formule de dispersion. Or nous avons reconsidéré les simplifications qui sont faites au cours de ces calculs. Nous y trouvons un terme pouvant être négligé partout sauf à proximité du pôle de l'indice (au voisinage de $\tilde{X}=1$). L'inclusion dans les calculs de *ce terme* peut donner une nouvelle justification de la formule de Larenz. Le problème du pôle de l'indice est donc résolu, l'indice reste fini.

L'équation de Boltzmann décrit la variation totale, df/dt de la fonction de distribution dans l'espace de phase, $f(r, v, t)$, par l'action des chocs entre différentes particules. Pour un certaine sorte de particules nous pouvons écrire :

$$\frac{df}{dt}=\frac{\partial f}{\partial t}+\frac{dr}{dt}\frac{\partial f}{\partial r}=\frac{\partial f}{\partial t}+v\,\mathrm{grad}\,f.$$

Nous avons $v\,\mathrm{grad}\,f \ll \partial f/\partial t$ ce qui est justifié si la vitesse des électrons, v, reste petite devant la vitesse de phase de l'onde. Ceci n'est plus vrai pour des valeurs élevées de l'indice, n. Pour cette raison nous devions tenir compte du deuxième terme au voisinage du pôle de n.

Tenant compte de ce terme nous avons utilisé le procédé dû à Foersterling (10); nous obtenons pour le courant le système des trois équations linéaires dont le déterminant doit s'annuler. Comme d'habitude dans cette de résolution n^2 est l'inconnue, on a ainsi la formule de dispersion. En raison du terme auparavant négligé il y apparaît maintenant un terme additif à la place (1,1) du déterminant qui s'écrit $\tau=(5/3)\,kT/mc^2=2,81.10^{-10}\,T/{}^\circ\mathrm{K}$; il est proportionnel au rapport de l'énergie cinétique moyenne et de l'énergie de repos. C'est donc un terme d'aspect relativiste qui toutefois n'est plus négligeable pour les valeurs très élevées de l'indice n. C'est ce terme qui limite n au voisinage du pôle de l'ancienne formule.

Un terme pareil a été déduit par les raisonnements macroscopiques cités. En ce qui concerne le coefficient numérique notre raisonnement pour le cas microscopique justifie d'ailleurs le résultat de Larenz (5) qui suppose que les conditions adiabatiques sont réalisées alors que Bailey-Piddington (6), (7) adoptant l'hypothèse d'isothermie obtiennent un coefficient différent (1 au lieu de 5/3).

(*) Séance du 16 juin 1958.

(1) *Proc. Roy. Soc. London*, 37, 1925, p. 22; *J. Inst. Électr. Engrs.*, 71, 1932, p. 642.

(2) *El. Nachr. Techn.*, 4, 1927, p. 324.

(3) *The upper atmosphere*, Calcutta, 1947.

(4) *The physics of the ionosphere*, London, 1955, p. 320.

(5) *Naturwiss.*, 40, 1953, 527; *Naturforschung*, 10*a*, 1955, p. 761.

(6) *Phil. Mag.*, 46, 1955), p. 1037.

(7) *Austr. J. Sc. Res.*, *A*1, 1948, p. 351.

(8) *J. Exper.*, *Théor. Phys.* (*U. R. S. S.*), 7, 1937, p. 1069-1089.

(9) *Comptes rendus*, 236, 1953, 788, p. 1478 et 2045.

(10) *Hochfrequenztechn. u. El. Ak.*, 59, 1942, p. 10.

(*) Séance du 9 juin 1958.

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE. — *Sur la stucture lamellaire de l'eutectique* Al/Cu *à l'état de film mince observée en microscopie électronique.* Note (*) de MM. **Noboru Takahashi** et **Kan-ichi Ashinuma**, transmise par M. Gaston Dupouy.

On a trouvé une structure lamellaire bien nette de l'eutectique 33 % Cu/67 % Al (en poids), par observation directe au microscope électronique par transmission. La transformation due au chauffage a été aussi observée.

La préparation des films métalliques minces est indispensable à l'observation directe au microscope électronique par transmission, en métallurgie. Parmi les méthodes d'amincissement réalisées jusqu'à présent la dissolution électrolytique ne serait pas commode dans le cas de l'eutectique : il est en effet très difficile de dissoudre uniformément deux sortes de lamelles de différentes phases de façon que toutes les deux soient également minces et transparentes pour des électrons. La méthode de fusion (1) permet d'effectuer ces expériences en montrant la structure lamellaire caractéristique de l'eutectique. La structure de l'eutectique 38 % Pb/62 % Sn (en poids) a été déjà examinée ainsi (2); mais on ne sait pas si cette méthode permet d'obtenir dans chaque cas cette sorte de structure, pour d'autres eutectiques également, et si l'image en microscopie électronique a une netteté comparable à celle obtenue par empreinte. L'origine du contraste de l'image est encore assez mal élucidée.

La présente expérience faite sur 33 % Cu/67 % Al nous a permis de confirmer que la méthode de fusion est applicable aussi à cet eutectique en nous donnant des images nettes et des diagrammes de diffraction.

Les échantillons ont été préparés dans un four électrique sous vide à partir des quantités mesurées de Cu et Al très purs correspondant à cet eutectique. Les films minces étaient obtenus de la manière qui a déjà

été décrite (²). Ainsi, on a toujours trouvé une structure lamellaire pour tous les échantillons examinés, ce qui montre que la proportion des composantes des alliages reste invariable tant à l'état de film mince qu'à l'état massif.

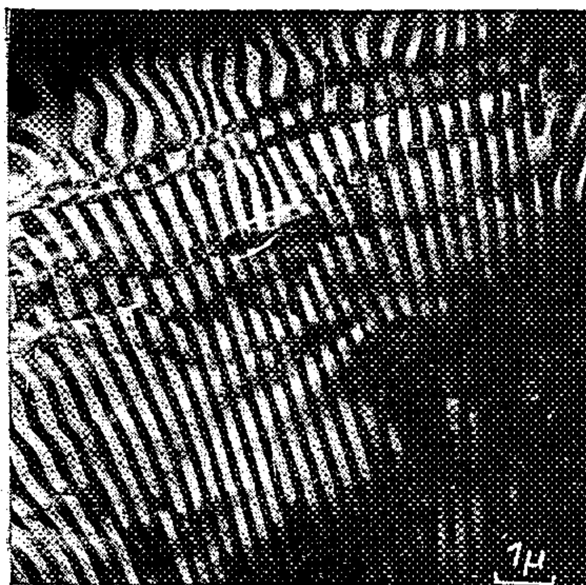


Fig. 1. — Micrographie électronique par transmission de l'eutectique 33 % Cu/67 % Al. (G × 4 670.)

Le contraste des images dans cet alliage est plus grand que celui dans l'eutectique Pb/Sn. La figure 1 en montre un exemple. Il est assez rare qu'on obtienne une belle image en même temps qu'un beau diagramme de microdiffraction, celui-ci dépend de l'orientation cristallographique des lamelles par rapport à la surface du film, donc à la direction du faisceau d'électrons et de la différence entre les mailles cristallographiques correspondant aux deux phases. Dans le cas présent on a toujours observé

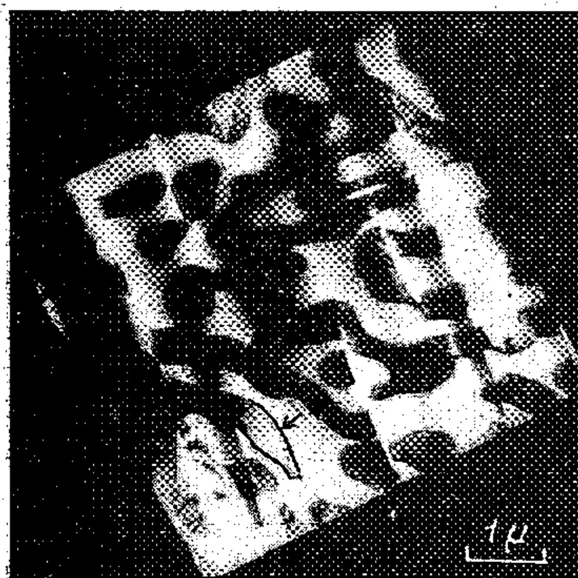


Fig. 2 *a*. — Même eutectique que dans la figure 1. (G × 6 330.)

beaucoup de taches de diffraction dues à la phase $\theta(\text{Cu Al}_2)$ et très peu de taches dues à la phase $\varkappa$(Al + très peu de Cu). Ces taches nous montrent que toutes les lamelles appartenant à une phase ont une orientation commune à l'intérieur de la colonie. La détermination de l'orientation relative entre les deux sortes de lamelles correspondant à chaque phase

serait possible comme dans le cas de l'eutectique Pb/Sn, mais à cause du petit nombre des taches dues à la phase $\varkappa$, on n'a pu déterminer qu'une seule direction cristallographique $[310]_{\theta} \parallel [100]_{\varkappa}$.

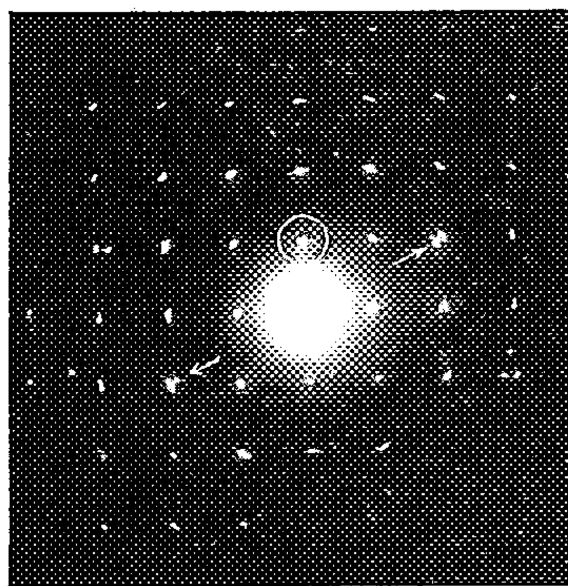


Fig. 2 *b*. — Diagramme de microdiffraction correspondant à la figure 2 *a*. Les taches disposées aux sommets des carrés sont dues à la phase θ. Les plans (001) sont à la surface du film. Les taches indiquées par les flèches correspondent à la phase $\varkappa$.

La largeur moyenne des lamelles est variable selon les conditions de préparation, et l'orientation des lamelles par rapport à la surface du film; elle est de l'ordre d'un dixième de micron.

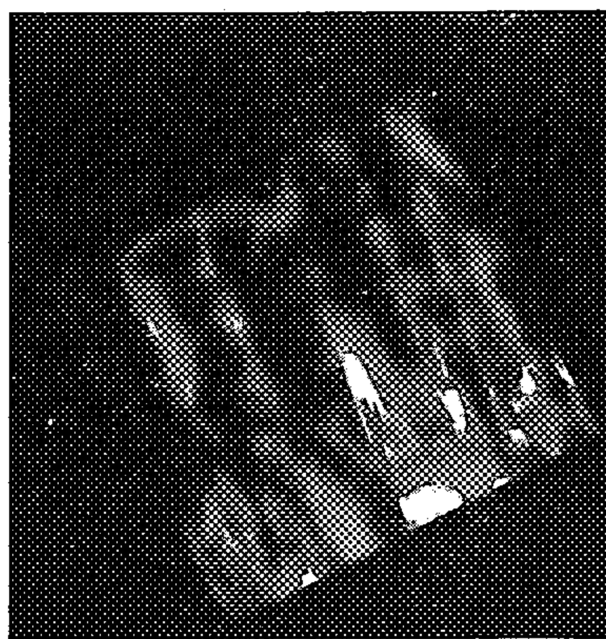


Fig. 2 *c*. — Micrographie électronique à champ noir correspondant à la tache entourée d'un cercle dans la figure 2 *b*.

Il est intéressant de confirmer expérimentalement quelle est la phase qui donne les lamelles apparaissant plus noires que les autres en microscopie électronique. Il est facile de distinguer cela en profitant de l'image à champ noir. La figure 2 montre une série de photographies qui indiquent clairement que les taches de diffraction dues à la phase θ correspondent aux lamelles noires.

En chauffant les échantillons à l'intérieur du microscope on peut observer la transformation thermique de l'eutectique. Comme dans le cas de l'eutectique Pb/Sn, chaque lamelle commence à se déplacer pendant le chauffage et des plages plus grandes se forment par combinaison de plusieurs lamelles. Ce déplacement a lieu à température beaucoup plus basse (par exemple, 415° C) que celle de formation de l'eutectique (548° C) et finalement on ne peut plus distinguer des lamelles, jusqu'à ce que la fusion suivie de l'évaporation ait lieu.

Pendant le déplacement des lamelles, on observe les mêmes taches de diffraction qu'au début, ce qui montre que l'orientation cristallographique relative des deux sortes de lamelles ne change pas malgré leur déplacement.

Le contraste de l'image est celui du film cristallin supporté par un film d'alumine qui est souvent amorphe. Il faut tenir compte de deux sortes de cristaux métalliques; l'une contient, en général, un plus grand nombre d'atomes de grand pouvoir de diffusion pour les électrons que l'autre et sa maille cristallographique est plus compliquée, ce qui produit beaucoup de taches de diffraction. Ces deux facteurs n'interviennent pas toujours dans la même lamelle; mais, dans le cas présent, ils ont des effets concordants. D'après les résultats obtenus jusqu'ici, la lamelle qui contient un grand nombre d'atomes de grand pouvoir de diffusion apparaît plus noire que l'autre.

En ce qui concerne le contraste entre les deux sortes de lamelles, il semble que l'effet de réflexion de Bragg ne joue pas le rôle primordial; par contre il peut produire un renversement du contraste au sein d'une même lamelle comme le montre la figure 2 *a*.

Un Mémoire plus détaillé fera l'objet d'une autre publication.

(*) Séance du 16 juin 1958.

(1) N. TAKAHASHI et K. KAZATO, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1408; N. TAKAHASHI, K. ASHINUMA et M. WATANABE, *J. Electronmicroscopy*, 5, 1957, p. 2.

(2) N. TAKAHASHI et K. ASHINUMA, *J. Inst. Metals* (sous presse).

POLARIMÉTRIE. — *Mesure de la dispersion de la constante de Verdet de quelques éthers-oxydes*. Note (*) de M. **JACQUES BRETON**, transmise par M. Gaston Dupouy.

J'ai poursuivi au Laboratoire les mesures déjà entreprises de dispersion de la constante de Verdet Λ de divers liquides organiques appartenant à des séries homologues (1).

L'appareillage utilisé — déjà décrit ([2]) — m'a servi cette fois à étudier la série des éthers-oxydes :

(I), oxyde de di-éthyle; (II), oxyde de di-*n*-propyle; (III), oxyde de di-*n*-butyle; (IV), oxyde de di-isoamyle.

Ici encore, les données relatives à ces substances étaient rares et fragmentaires ([3]).

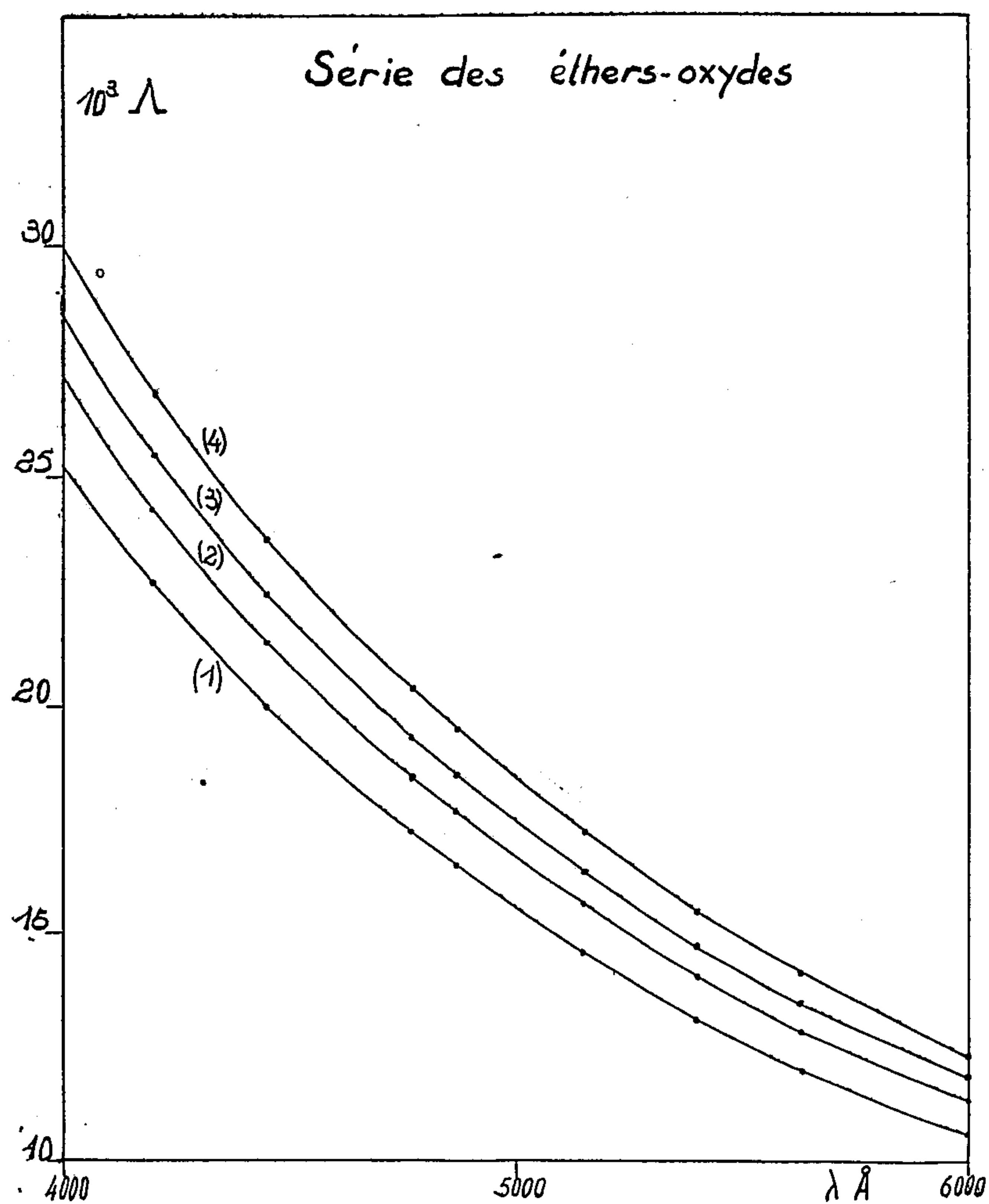


Fig. 1.

Les valeurs de Λ que j'ai obtenues sont certainement exactes à mieux que 3/1000e en valeur relative, pour l'intervalle spectral étudié (4000 à 6000 Å).

Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Λ (*). λ (Å)...	4200.	4450.	4770.	4870.	5150.	5400.	5630.	6000.
(I), $t=21°$C....	22,72	20,02	17,26	16,52	14,62	13,13	12,02	10,57
(II), $t=21,5°$C..	24,23	21,32	18,36	17,56	15,54	13,97	12,76	11,24
(III), $t=20°$C....	25,48	22,44	19,31	18,45	16,34	14,68	13,48	11,84
(IV), $t=20°$C....	26,75	23,58	20,30	19,41	17,16	15,38	14,07	12,23

(*) Λ désigne les constantes de Verdet en 10^{-3} mn.cm^{-1}.gauss^{-1}.

On peut, à partir de ces résultats, tracer les courbes de dispersion de Λ données par la figure 1.

Si l'on admet qu'une formule à un terme telle que

$$\Lambda = \frac{2\pi N e^3}{m^2 c^2} \frac{1}{n} \frac{f_1 \omega^2}{(\omega_1^2 - \omega^2)^2}$$

traduit les courbes de dispersion rotatoire magnétique dans l'intervalle spectral utilisé, on pourra alors, en portant $10^{10}\lambda/\sqrt{n(M/d)\Lambda}$ en ordonnées et λ^2 en abscisses, remarquer que les points obtenus doivent s'aligner sur une droite.

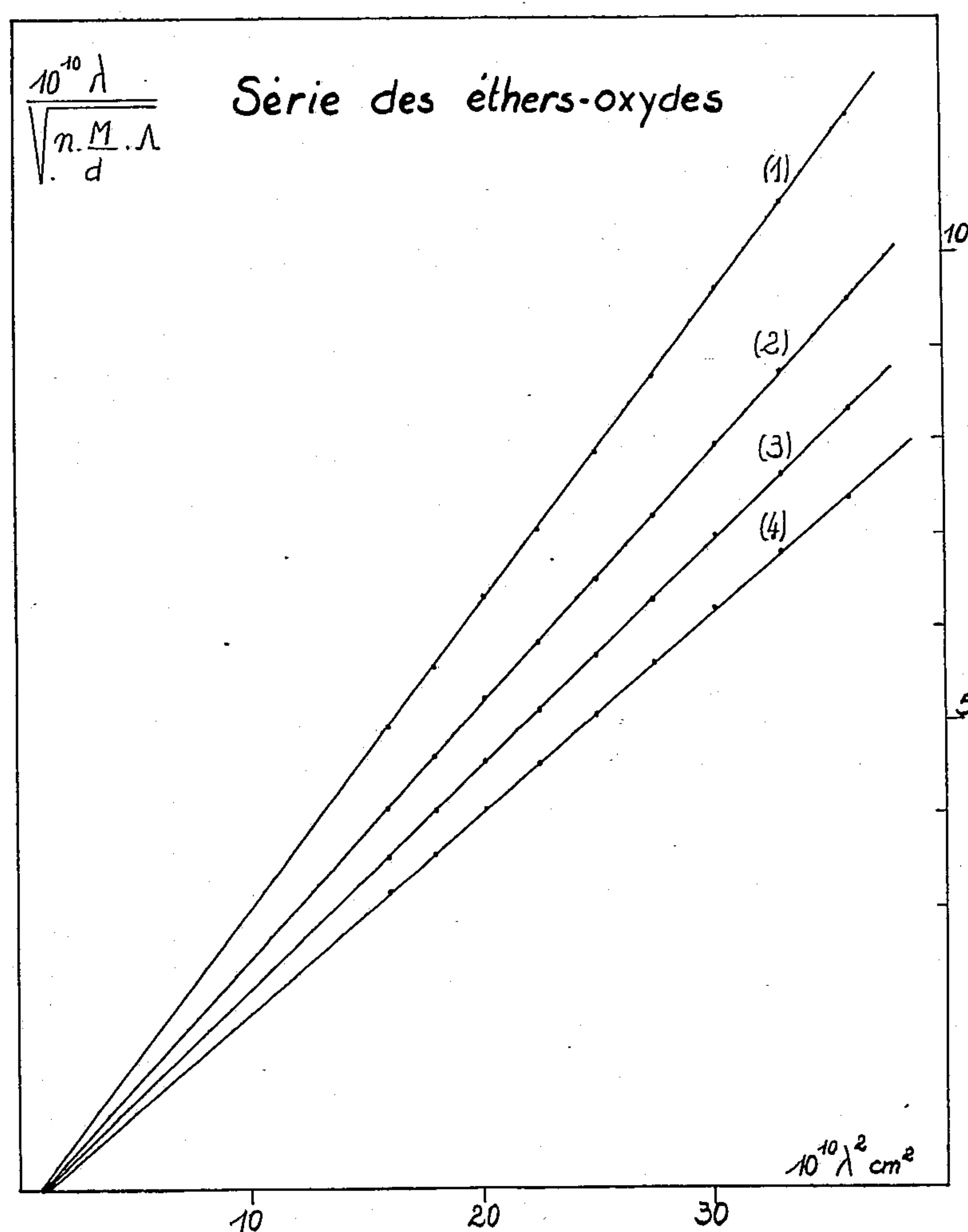


Fig. 2.

En utilisant le résultat des mesures de dispersion des indices de réfraction faites par M. Méziat ([4]), j'ai pu tracer les graphiques ci-dessus. On constate à nouveau que les points expérimentaux sont parfaitement alignés sur des droites.

Ici encore [*cf.* (1)], on constate un décalage entre les λ_0^2 réduites de réfraction et les λ_1^2 réduites de rotation magnétique.

De même, si l'on calcule les forces f_1 des bandes réduites de rotation (à partir des résultats *expérimentaux*) on voit qu'elles diffèrent sensiblement des forces f_0 de réfraction.

Le tableau suivant résume l'ensemble de ces résultats :

		(I).	(II).	(III).	(IV).
Réfraction	λ_0 (Å)........	890	890	905	915
	f_0............	14	17,5	22	32
Rotation magnétique	λ_1 (Å).......	930	965	1 000	1 035
	f_1............	12,3	15,5	17,5	19

(*) Séance du 16 juin 1958.

(1) J. Breton, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 927 et 245, 1957, p. 307.

(2) J. Breton, *J. Phys. Rad.*, 18, 1957, p. 53 S; *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 254.

(3) R. de Malleman, *Tables de constantes annuelles*, Hermann, Paris, 1951, p. F 30; J. Timmermans, *Physico chemical constants of pure organic compounds*, 1950, p. 345; Landolt et Bornstein, *Phys. Chem. Tabel*, 6, 1950 p. 415; R. de Malleman, F. Suhner et J. Grange, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1819.

(4) Meziat, *Diplôme Études supérieures*, Bordeaux, 1957, et *J. Phys. Rad.* (sous presse).

SPECTROSCOPIE. — *Observation d'un nouveau système de bandes de la molécule d'azote ionisée.* Note (*) de MM. **Joseph Janin** et **Jean d'Incan**, transmise par M. Jean Cabannes.

Un système de bandes observé dans la région spectrale 2 200-3 000 Å est attribué à une transition $^2\Pi$— $A^2\Pi$ de N_2^+.

Un nouveau système de bandes a été observé dans le domaine spectral 2 200-3 000 Å en soumettant à l'action d'impulsions d'ondes centimétriques un mélange azote-néon sous une pression voisine de 3 mm Hg. Le dispositif expérimental a été décrit antérieurement (1). Les spectres ont été enregistrés, à l'aide d'un spectrographe d'ouverture $f/12$ dont la dispersion est 5 Å/mm à 2 500 Å; le temps de pose était d'une dizaine d'heures.

Les bandes sont dégradées du côté des grandes longueurs d'onde; elles présentent deux arêtes peu apparentes dont les nombres d'ondes diffèrent d'environ 58 cm^{-1}, et sont constituées de deux branches P et de deux branches R bien développées. Aucune alternance d'intensité n'est visible sur les clichés. Une analyse détaillée de la structure de rotation des bandes observées est en cours. Les mesures effectuées jusqu'ici ont toutefois permis de déterminer le nombre d'ondes des origines avec une précision voisine de 0,5 cm^{-1}. Dans le tableau I sont rassemblés les longueurs d'onde et les nombres d'ondes de ces origines.

TABLEAU I.

v'. v''...	2.		3.		4.		5.		6.		7.	8.	9.
v'..........	–		–		2 636,33		2 764,1		–		–	–	–
	–		–		37 920,2	(1 753,2)	36 167		–		–	–	–
					814,4		814,4						
$v'+1$.......	2 361,6		2 467,32		2 580,90		2 703,25		–		–	–	–
	42 331	(1 813,4)	40 517,6	(1 783,0)	38 734,6	(1 753,2)	36 981,4		–		–	–	–
	790		790,1		789,4								
$v'+2$.......	2 318,3		2 420,12		2 529,35		–		–		–	–	–
	43 121	(1 813,3)	41 307,7	(1 783,7)	39 524,0		–		–		–	–	–
	766		765,3										
$v'+3$.......	2 277,9		2 376,1		–		–		2 715,58		2 846,5	–	–
	43 887	(1 814)	42 073		–		–		36 813,7	(1 693,7)	35 120	–	–
	743		744						743,4				
$v'+4$.......	2 239,9		2 334,8		–		2 545,00		2 661,82		–	–	3 069,7
	44 630	(1 813)	42 817		–		39 280,9	(1 723,8)	37 557,1		–	–	32 567
							720,7						
$v'+5$.......	–		–		–		2 499,15		–		–	2 862,77	–
	–		–		–		40 001,6		–		–	34 921,0	–
							699,0						
$v'+6$.......	–		–		–		2 456,22		–		–	–	–
	–		–		–		40 700,6		–		–	–	–

En tenant compte de l'ensemble des mesures, on a calculé une valeur moyenne des écarts entre les niveaux de vibration de l'état inférieur. Ces écarts, qui figurent dans le tableau II sont comparés à ceux de l'état $^2\Pi$ de la molécule N_2^+ déduits de l'étude du système $A^2\Pi - X^2\Sigma_g^+$ faite par Douglas ([2]). La concordance des résultats montre que le nouveau système doit être attribué à la molécule N_2^+ et que le niveau inférieur de la transition est l'état supérieur des bandes de Meinel ([3]). Aussi a-t-on utilisé dans le tableau I les valeurs de v'' données par Douglas ([4]).

La structure de rotation des bandes indique que l'état supérieur de la transition étudiée est vraisemblablement un autre état $^2\Pi$; toutefois, aucun dédoublement Λ n'a été observé. En admettant, malgré la faible intensité du système, que la transition soit permise, il s'agirait donc d'un état $^2\Pi_g$. Il n'est pas possible, pour l'instant, de déterminer exactement son énergie, car la valeur du nombre quantique v' du premier niveau de vibration figurant dans le tableau I n'a pu être fixée avec certitude. Il est néanmoins probable que v' est égal à o ou à 1. Dans la première hypothèse, l'état $^2\Pi_g$ se trouverait à 54 250 cm^{-1} environ au-dessus de l'état $X^2\Sigma_g^+$.

Les différences des termes de vibration de l'état $^2\Pi$ supérieur sont portées dans le tableau III. Les termes des deux états sont bien représentés à l'aide des constantes de vibration suivantes (exprimées en cm^{-1}) :

$$\omega'_e = 839,5, \quad \omega'_e x'_e = 12,75, \quad \omega'_e y'_e = 0,116 \quad \text{(si l'on admet } v' = 0\text{)};$$
$$\omega''_e = 1903,42, \quad \omega''_e x''_e = 15,00.$$

TABLEAU II.

v.	$\Delta G\left(v''+\frac{1}{2}\right)$ Val. moy. exp.	$\Delta G\left(v+\frac{1}{2}\right)$ de l'état $A^2\Pi_u$. Douglas exp.	Calc. const. de Douglas.	$\Delta G\left(v''+\frac{1}{2}\right)$ Val. calc.
0	–	–	1873,02	1873,42
1	–	1843,26	1843,20	1843,42
2	1813,4	1813,56	1813,38	1813,42
3	1783,3	1783,44	1783,56	1783,42
4	1753,2	–	1753,74	1753,42
5	1723,4	–	1723,92	1723,42
6	1693,5	–	1694,10	1693,42
7	1663,4	–	1664,28	1663,42
8	1633,3	–	1634,46	1633,42

TABLEAU III.

v.	$\Delta G\left(v'+\frac{1}{2}\right)$. Val. exp.	Val. calc. (avec $v'=0$).
v'	814,4	814,4
$v'+1$	789,8	789,9
$v'+2$	765,7	766,1
$v'+3$	743,5	743,4
$v'+4$	720,7	720,8
$v'+5$	699,0	699,2

(*) Séance du 16 juin 1958.

([1]) J. JANIN et I. EYRAUD, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 88 S; I. EYRAUD, *Thèse*, Lyon, 1955; J. JANIN, J. D'INCAN et A. ROUX, *Ann. Univ. Lyon*, 1957.

([2]) DOUGLAS, *Astrophys. J.*, 117, 1953, p. 380.

([3]) MEINEL, *Astrophys. J.*, 112, 1950, p. 562; *Astrophys. J.*, 114, 1951, p. 431.

([4]) D'après Bagariazki et Fedorova (*Symp. Airglow and Aurorae*, Belfast, 1955, p. 174), v'' devrait être diminué d'une unité.

SPECTROSCOPIE. — *Classification des spectres des corps solides et leur origine excitonique.* Note (*) de MM. **SERGE NIKITINE, RENÉ REISS** et **MANUEL SIESKIND**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Les spectres des corps solides étudiés aux basses températures sont classés en trois catégories. Les spectres de deux catégories sont bien décrits par les théories récentes des spectres de l'exciton. On peut en conclure que ces spectres se rapportent à la formation de l'exciton. Les spectres de la troisième catégorie ne sont pas encore prévus par la théorie.

Depuis quelques années, les spectres de Cu_2O, CuI, CuBr, CuCl, HgI_2, PbI_2, AgI, TlI, TlBr, TlCl, CdS, BaO ont été étudiés aux très basses températures. L'étude des spectres des halogénures alcalins a été également reprise récemment. Tous ces corps présentent des spectres d'absorption composés d'une raie ou d'une série de raies d'absorption et d'un spectre continu de plus courtes longueurs d'onde. Souvent les séries observées convergent vers le spectre continu. On peut classer ces spectres en plusieurs classes distinctes ([1]).

Spectres de première classe. — Les spectres de la grande majorité des corps étudiés appartiennent à cette classe. Ils sont caractérisés par une absorption très élevée. Ils comportent une première raie (comptée à partir des grandes longueurs d'onde) de très grande intensité. Le coefficient d'absorption maximum est de l'ordre de 10^5 à 10^6 cm^{-1}. Les raies suivantes, si elles sont observées, sont d'intensité rapidement décroissante. La deuxième est déjà au moins dix fois moins intense que la première. De ce fait, il est souvent difficile d'observer les raies à part la première. L'absorption dans le spectre continu est aussi souvent beaucoup moins forte que dans la première raie. Ces spectres doivent être observés avec des lames de quelques dixièmes de micron d'épaisseur. Si l'on étudie des lames encore moins épaisses, la méthode photographique ne permet pratiquement plus l'observation du spectre continu ni des différentes raies de la série. Seule la première raie peut être observée ainsi que quelquefois une autre raie dans une partie éloignée du spectre ultraviolet. Nous avons appelé ces raies « ultimes ». Pour les halogénures, les raies ultimes se composent souvent d'un multiplet.

Le spectre de réflexion présente généralement au voisinage des « raies ultimes » des anomalies caractéristiques correspondant à une bande de « rayons restants » (maximum de réflexion) et à une bande de « rayons manquants » de plus courtes longueurs d'onde (minimum de réflexion).

Dans le cas où plusieurs raies sont observées, on peut chercher à représenter la série par une formule hydrogénoïde :

$$\nu_n = \nu_\infty - \frac{R'}{n^2},$$

où R′ est une constante de Rydberg réduite et n le nombre quantique $n = 1, 2, 3, \ldots$. Mais l'accord n'est généralement pas très bon, peu de raies étant observables et la première étant souvent aberrante.

Spectres de deuxième classe. — Jusqu'à présent, seul le Cu_2O permet d'observer des spectres de cette catégorie. L'absorption dans ce spectre est beaucoup plus faible que dans les spectres de première classe. Elle est au moins 500 fois plus faible que dans CuI par exemple, corps qui présente un spectre de première classe très caractéristique. Dans Cu_2O, on observe plusieurs séries de raies. Elles peuvent être représentées par des formules hydrogénoïdes dans lesquelles la première raie de la série correspond au nombre quantique $n = 2$. La faiblesse de l'absorption permet de présumer que ces spectres appartiennent à une classe de transitions faiblement défendues.

Spectres de troisième classe. — Certains corps présentent, en plus des raies du spectre de première classe, un spectre de raies que nous appellerons de *troisième classe.* Ce spectre est constitué par des raies nombreuses et fines formant des séries convergentes, de caractère souvent non hydrogénoïde. L'intensité de l'absorption est de 10 à 30 fois plus faible dans le spectre de première classe. De tels spectres ont été observés pour CuI, CuBr et CdS (Gross). Ils sont, dans ces cas, légèrement décalés vers les grandes longueurs d'onde par rapport aux spectres de première classe.

Les raies des spectres de troisième classe ont des longueurs d'onde bien définies, mais leurs intensités sont variables dans de larges limites d'une raie à une autre et d'un échantillon à l'autre. Le facteur dont dépend cette variation n'a pas été clairement dégagé, mais il est probable qu'il dépend de la qualité du cristal. Il est certain que l'intensité de ces raies pourra servir à l'étude de la qualité du cristal, quand cette dépendance sera quantitativement établie. Pour cette raison, nous avons suggéré d'appeler ces raies « sensibles ».

Les mesures ont été effectuées dans notre laboratoire avec des substances de différentes puretés et avec des substances spectroscopiquement pures. Il est certain que les spectres étudiés ne sont pas dus à des impuretés, mais nous n'avons pas pu contrôler jusqu'à quel point la proportion

stœchiométrique était en défaut dans les échantillons préparés. Dans certains cas, des lames fondues et sublimées ont été comparées sans qu'on aït observé de différence. Pour PbI_2, les raies de lames monocristallines sont un peu différentes de celles de lames sublimées.

Comparaison avec la théorie. — Dresselhaus [2], Haken [3] et surtout Elliot [4] ont développé le calcul des probabilités de transition d'un état non excité du cristal à un état excitonique. On prévoit deux classes de transitions :

Transitions de première classe. — Ces spectres correspondent à des transitions avec $\vec{k} = 0$ (vecteur d'onde de l'exciton), à des états excitoniques S, toute autre transition étant interdite. Cette classe correspond aux transitions permises. Le spectre devrait être composé d'une série hydrogénoïde commençant par la raie $n = 1$; la première raie doit être aberrante (*voir* Haken). Les valeurs des intensités d'oscillateurs f des différentes raies sont dans ces transitions proportionnelles à n^{-3}. Nous avons évalué [5] le facteur f d'une façon approchée pour CuI et obtenu une valeur de l'ordre de $4,5.10^{-3}$ pour la première raie.

Transitions de deuxième classe. — Dans certains cas, les transitions de première espèce sont interdites. Alors, pour de faibles valeurs de k, une deuxième classe de transitions peut être permise. Elle correspond à des passages à des états excitoniques P, toute autre transition étant interdite. Dans ces transitions, la série hydrogénoïde doit commencer avec la raie correspondant à $n = 2$. Les valeurs de f pour les différentes raies sont proportionnelles à $(n^2 - 1)\, n^{-5}$. Elles décroissent donc moins rapidement que dans le premier cas. De plus, on peut évaluer que la valeur de f pour la première raie pour Cu_2O doit être grossièrement 10^{-3} fois plus faible que pour la première raie de CuI.

Tentative d'interprétation. — On voit que la première classe de spectres observés expérimentalement est très bien décrite par la théorie. La valeur expérimentale de f obtenue récemment [5] pour CuI est de 6.10^{-3} à la température de N_2 liquide. L'accord est très satisfaisant, l'évaluation de la valeur théorique de f comportant des approximations grossières. Mais il est certain que les ordres de grandeur sont en bon accord. Il semble donc possible de conclure que les spectres expérimentaux de première classe sont des spectres excitoniques de première classe. Les spectres de tous les corps étudiés, sauf ceux de Cu_2O et peut-être de AgI et BaO, correspondent probablement à cette classe.

Les spectres de Cu_2O sont également bien décrits par la théorie des transitions de deuxième classe. Il semble donc permis de conclure que les spectres de la cuprite sont des spectres excitoniques de deuxième classe, donc des spectres faiblement interdits.

Les spectres de troisième classe observés avec certaines substances ne sont pas encore prévus par la théorie.

Nous croyons donc pouvoir conclure que la bonne concordance entre la théorie des spectres d'exciton et les spectres observés de première et deuxième classes apporte un argument peut-être décisif en faveur de l'interprétation excitonique des spectres observés.

(*) Séance du 16 juin 1958.

(1) Pour la bibliographie des travaux expérimentaux, *voir* S. Nikitine, 8e *Réunion annuelle de la Société de Chimie-Physique*, Paris, mai 1958, à paraître au *J. de Chim. Phys.*

(2) G. Dresselhaus, *J. Phys. Chem. Sol.*, 1, 1956, p. 14; *Phys. Rev.*, 106, 1957, p. 71.

(3) H. Haken, *Halbleiterprobleme*, IV, Vieweg, 1958; *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 826.

(4) J. Elliott, *R. R. E. Memorandum*, 1957, p. 1342; *Phys. Rev.*, 108, 1957, p. 1384.

(5) S. Nikitine, S. G. El Komoss, R. Reiss et J. Ringeissen (sous presse).

SPECTROSCOPIE. — *Approche descriptive du mécanisme des effets de solvant sur les spectres infrarouges de vibration.* Note (*) de M. **Louis Galatry**, présentée par M. Eugène Darmois.

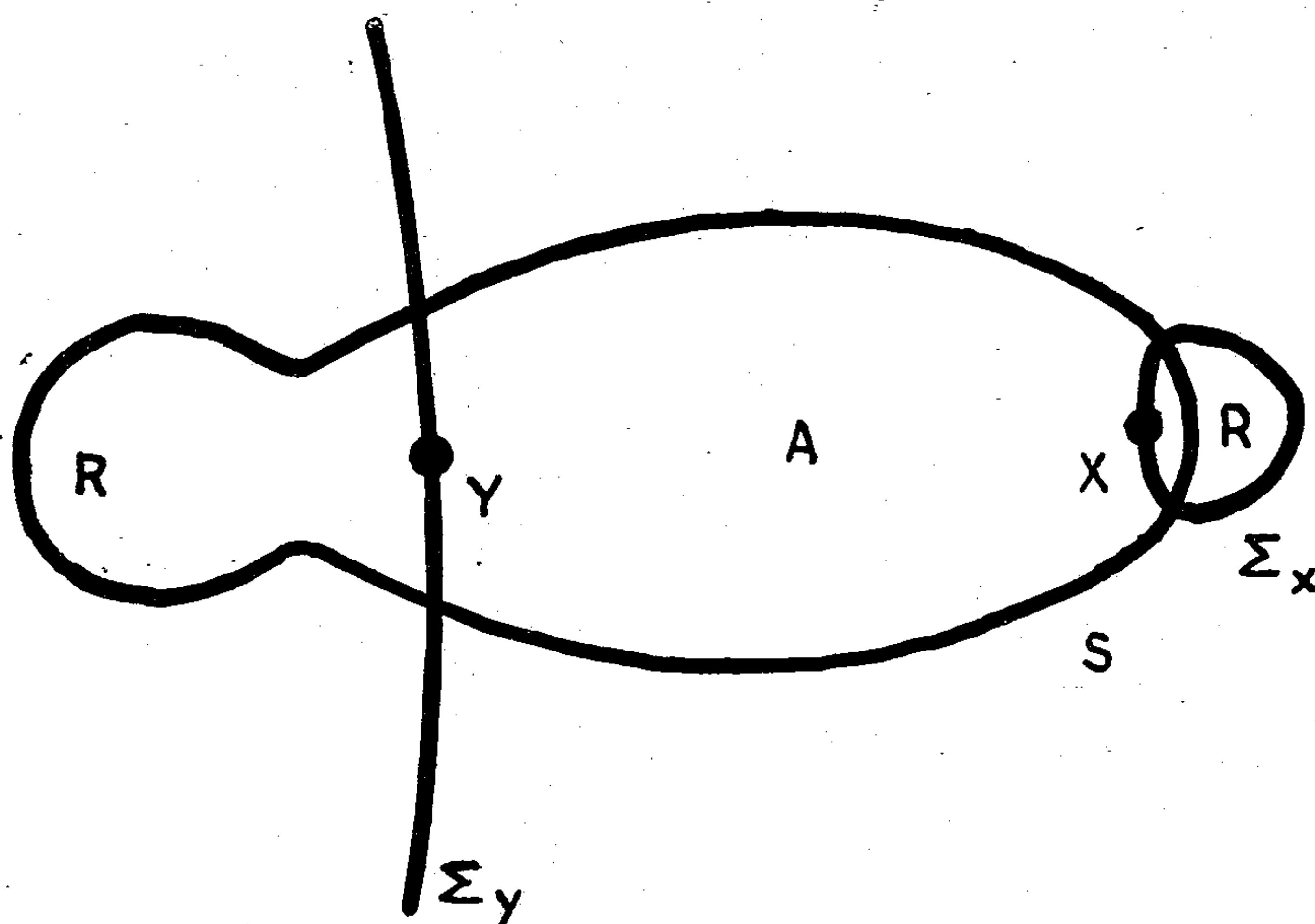
La relation de Kirkwood, Bauer et Magat prévoit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde pour les fréquences de vibration X-Y en solution. Cette relation ne faisant intervenir que des effets d'induction électrostatique, on essaye d'obtenir ici une idée sur le sens du déplacement induit par d'autres modes connus d'interaction moléculaire.

Le calcul développé par Kirkwood, Bauer et Magat (1) pour estimer les déplacements relatifs des fréquences de vibration en solution consiste à utiliser, pour calculer la constante de force de la vibration, la dérivée seconde (changée de signe) de l'énergie potentielle du système, pour la position d'équilibre perturbée de l'oscillateur. Cette énergie étant additive par rapport aux différents types d'énergie intermoléculaire (orientation, répulsion, dispersion et induction), on peut donc obtenir des expressions formelles qui indiquent la part que prennent ces différents types d'énergie au déplacement considéré (2). Ces expressions ne sont malheureusement pas exploitables dans l'état actuel de nos connaissances.

Il peut paraître alors intéressant de chercher à relier la constante de force aux forces qui s'exercent effectivement sur les noyaux. Pour simplifier la discussion nous considérerons la vibration de deux noyaux X et Y le long de l'axe internucléaire ($Z_y > Z_x$) (7).

L'influence des forces agissant sur les noyaux peut être analysée à l'aide de la notion de régions attractive (A) et répulsive (R) relativement à l'action sur les noyaux d'une charge négative élémentaire. Cette notion a été imaginée par T. Berlin (4).

La surface qui sépare les régions A et R se divise en deux nappes Σ_x et Σ_y qui, pendant la vibration, sont indéformables et rigidement liées aux noyaux. Au cours de l'augmentation de la distance XY, pour une molécule isolée, la force de répulsion entre les noyaux diminue mais, par contre, le nuage électronique représenté sur la figure par une ligne d'égale densité électronique S se déforme de façon à rester localisé entre X et Y. Une fraction de la charge électronique totale passe alors de R en A, augmentant ainsi l'énergie potentielle du système ([8]). Le mouvement d'élongation prend fin lorsque l'énergie potentielle atteint la valeur de l'énergie totale du mouvement.



Lorsque la molécule XY est soumise au champ intermoléculaire dû à la présence de molécules du solvant, ce champ agit sur les noyaux, soit par intermédiaire des modifications qu'il entraîne dans la structure du nuage électronique, soit directement. Nous n'aborderons ici que le premier de ces modes d'interaction qui, seul, se prête de façon simple à l'intervention des régions A et R de Berlin. Deux facteurs sont alors à considérer, que nous examinerons successivement :

a. La partie du champ intermoléculaire indépendante de la distance XY entraîne une diminution de fréquence calculable sous certaines approximations au moyen du coefficient d'anharmonicité de la molécule isolée ([5]). L'effet de corrélation entre les oscillations des nuages électroniques de deux molécules voisines par rapport à leur squelette nucléaire, par ailleurs responsable des forces de dispersion ([6]), est nul si l'on néglige le déplacement de la position moyenne du centre de gravité des charges négatives.

En effet, pendant la durée d'une vibration XY, il se produit un grand nombre de telles oscillations, en phase avec des oscillations correspondantes dans les molécules voisines. Au cours de chacune de ces oscillations, une certaine fraction de la charge électronique totale passe de A en R et inversement, mais l'effet moyen de ces transferts est nul pendant la durée d'une vibration.

L'effet de distorsion de l'atmosphère électronique consécutif à l'existence d'une densité très élevée du solvant peut être schématisée par un modèle de cage. Toute la charge électronique de la molécule est alors confinée dans un faible volume sphéroïdal, ce qui augmente la densité des charges en tout point. Au cours de l'élongation de XY, la nappe Σ_Y balaye alors une fraction plus importante de la charge totale que dans le cas d'une molécule isolée. La région A s'enrichit plus rapidement en électrons. De plus, l'augmentation des charges en A produit une diminution de la distance XY, d'où une raideur accrue de la répulsion nucléaire. Ce double effet tend donc à augmenter la fréquence de vibration.

Dans le cas particulier où l'approche des molécules implique un réarrangement important des nuages électroniques (complexes), la concentration électronique peut être augmentée par rapport à la molécule isolée dans la région A ou dans la région R selon la géométrie du complexe. Il en résulte donc une tendance à l'augmentation ou à la diminution de la fréquence de vibration suivant que la région A ou la région R est électroniquement favorisée.

b. Une partie du champ intermoléculaire est due à la polarisation du milieu par la molécule elle-même, c'est le point de départ de ([1]). Il est facile de se rendre compte que, dans l'approximation dipolaire ponctuelle, cette partie du champ fait toujours un angle inférieur à $\pi/2$ avec la direction du moment dipolaire permanent de XY. Dans le cas de la figure où le dipôle a la direction $Y \rightarrow X$, ce champ tend donc à solliciter les électrons vers la gauche et à diminuer le montant de la charge qui passe de R en A au cours de l'élongation de XY. D'où une diminution de la fréquence de vibration.

A cause de la polarisation des molécules du solvant par celle du soluté, il y a déplacement *en phase* des positions moyennes des centres de gravité des charges négatives dans des molécules voisines. Comme les dipôles instantanés représentant les interactions de dispersion sont toujours situés en position attractive, ce déplacement relatif peut, dans le cas d'un couple, soit favoriser le mouvement des noyaux, soit l'entraver suivant que les positions moyennes des centres de gravité se rapprochent ou s'éloignent. Ceci dépend de la structure électronique et de la disposition relative des molécules en présence. Il en résultera donc pour molécule dissoute, une diminution ou une augmentation de la fréquence de vibration. Ces consi-

dérations peuvent aider à la compréhension de faits expérimentaux comme l'existence de déplacements vers les grands nombres d'ondes du fait de la contribution plus ou moins grande de facteurs possédant des influences opposées sur le sens du déplacement.

(*) Séance du 16 juin 1958.

(1) E. BAUER et M. MAGAT, *J. Phys. Rad.*, 9, 1938, p. 319; J. LASCOMBE et M. L. JOSIEN, *J. Chim. Phys.*, 1957, p. 761.

(2) A. M. BENSON Jr et H. G. DRICKAMER, *J. Chem. Phys.*, 27, 1957, p. 1164.

(3) C. LA LAU, Institute of Petroleum, Hydrocarbon Research Group Conference on Molecular Spectroscopy, Londres, 1958.

(4) T. BERLIN, *J. Chem. Phys.*, 19, 1951, p. 208.

(5) L. GALATRY et F. G. SCHULLER, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 901.

(6) F. LONDON, *Trans. Faraday Soc.*, 33, 1937, p. 8.

(7) Certains cas de vibrations de déformation ont été récemment envisagés (3).

(8) Ceci n'est qu'une vue très schématisée car, dans la région A, il y a également réarrangement du nuage électronique avec migration de charges vers les régions les plus « attractives » de la région A.

(*Laboratoire des Hautes Pressions du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

OPTIQUE ULTRAHERTZIENNE. — *Essai d'interprétation de la forme de signaux de résonance paramagnétique par l'introduction du champ démagnétisant haute fréquence.* Note (*) de M. **ANDRÉ CHARRU**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Des recherches en cours au Laboratoire d'Optique ultrahertzienne ont attiré mon attention sur la nécessité de faire intervenir le champ démagnétisant induit par l'excitation haute fréquence transverse pour interpréter certains aspects des courbes d'absorption de résonance paramagnétique électronique.

1. *Cas d'une raie fine unique.* — La dissymétrie du signal donné par les radicaux organiques a été maintes fois observée (1), (2), la pente la plus faible se trouvant du côté des champs faibles; la largeur à une hauteur quelconque est cependant la même que celle de la courbe de Lorentz (3). On peut semble-t-il faire l'hypothèse suivante : si H_1 est l'amplitude du champ haute fréquence à l'endroit où l'on place l'échantillon de susceptibilité transverse χ_1, le champ démagnétisant est $k\chi_1 H_1$ où k est un facteur de forme (en négligeant χ_0) et le champ effectif d'excitation auquel l'échantillon est soumis est $H_1(1-k\chi_1)$. L'intensité d'aimantation est $\chi_1(1-k\chi_1)H_1$, si bien qu'on peut considérer que la susceptibilité effective de l'échantillon est $\chi_e=(1-k\chi_1)\chi_1\cdot\chi_1$ est complexe au voisinage de la résonance ($\chi_1=\chi'_1-j\chi''_1$) et est beaucoup plus grand que χ_0 (qui devient négligeable) si la raie est fine. La partie imaginaire de la susceptibilité effective est $\chi''_e=\chi''_1-2k\chi'_1\chi''_1$ et sa variation avec le champ directeur H donne le signal d'absorption.

Si l'on admet que χ'_1 et χ''_1 sont donnés par les équations de Bloch, il est aisé de calculer ou de trouver graphiquement le profil de la courbe χ''_c pour une valeur donnée de k et pour une raie dont l'amplitude $\chi_0 H_0/\Delta H$ est donnée.

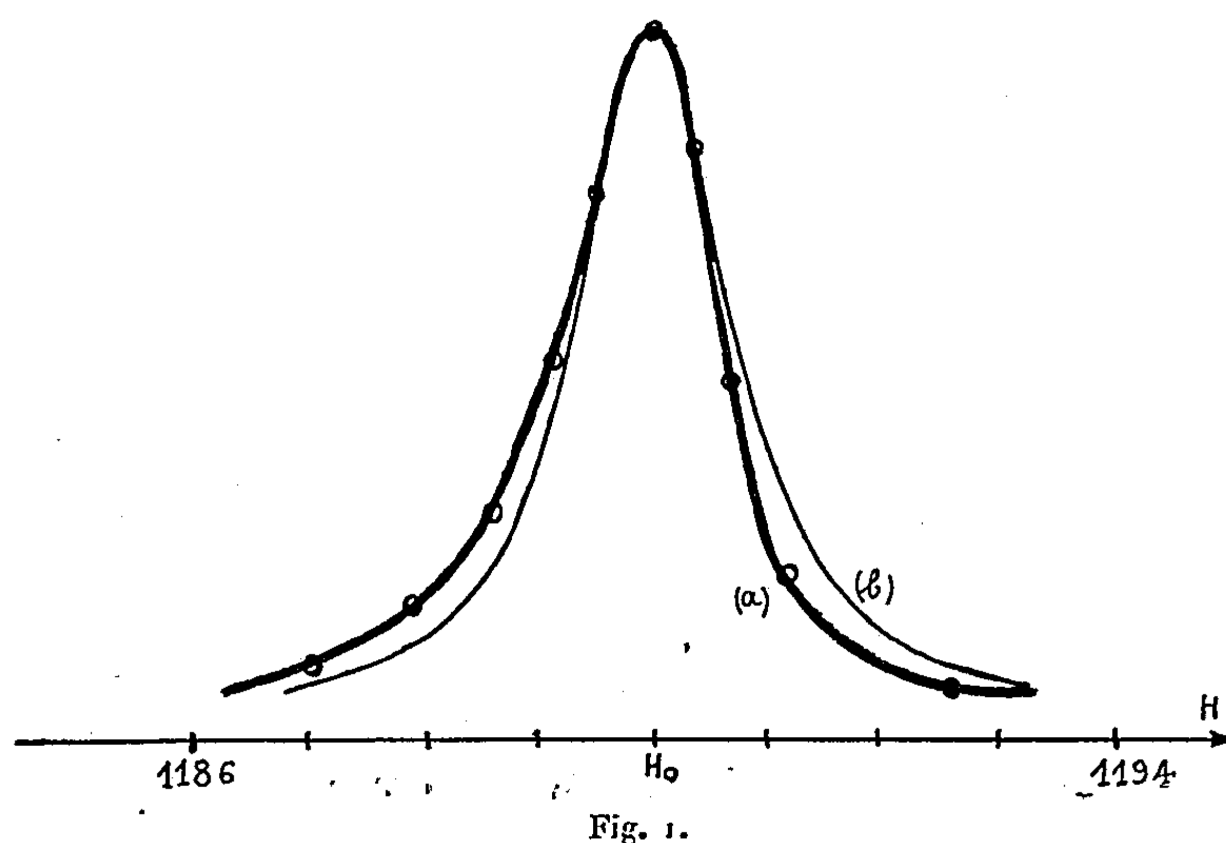


Fig. 1.

Dans le cas du diphényl-picryl hydrazyl à 3 000 MHz et pour $k = 4\pi/3$ la courbe calculée est tracée sur la figure 1 (a). Les points expérimentaux obtenus à partir de l'oscillogramme qui a été fourni par le spectromètre que j'ai réalisé ([4]) sont représentés par des petits cercles sur la figure 1 qui viennent se placer exactement sur la courbe théorique (a).

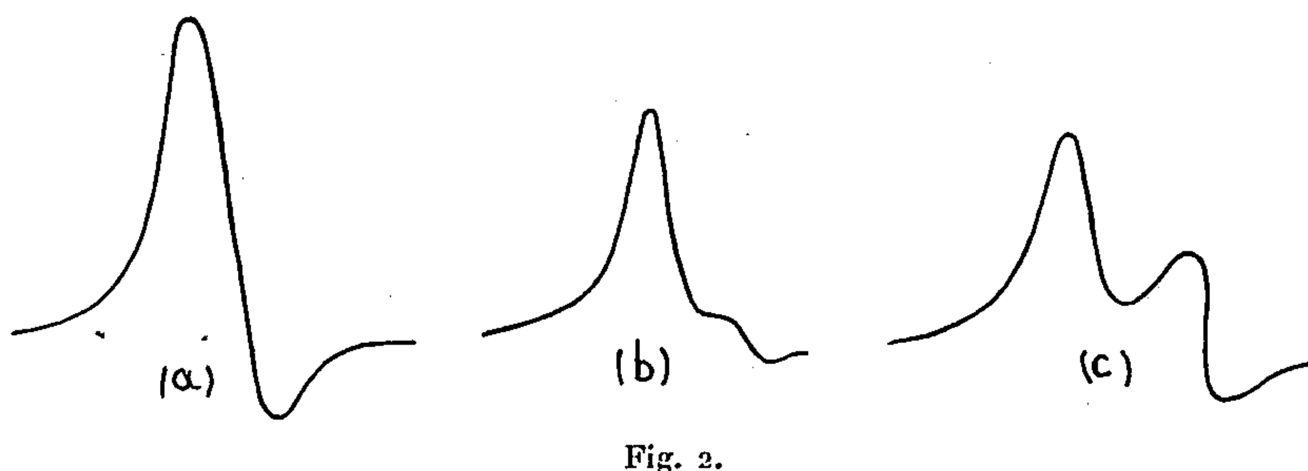


Fig. 2.

La courbe (b) en trait fin est la courbe symétrique de Lorentz. Notons enfin que dans le domaine des radiofréquences où le champ de résonance H_0 — et par conséquent $H_0\chi_0/\Delta H$ — est petit, le terme correctif du second ordre en $\chi'_1\chi''_1$ devient négligeable et la courbe est symétrique comme cela a été observé ([2]).

2. *Cas de deux raies fines très rapprochées.* — Considérons d'un même point de vue le cas d'un *mélange intime* de deux constituants ayant des champs de résonance très voisins. En admettant que chaque constituant est soumis au

champ H_1 diminué de la somme des champs démagnétisants dus à chaque constituant, la partie imaginaire de la susceptibilité effective s'écrit :

$$\chi''_e = \chi''_1 + \chi''_2 - 2k(\chi'_1\chi''_1 + \chi'_2\chi''_2 + \chi'_2\chi''_1 + \chi'_1\chi''_2),$$

les indices 1 et 2 étant relatifs à chaque constituant. La figure 2 montre les courbes théoriques prévues de cette façon dans les trois cas suivants :

a. deux signaux identiques dont les sommets sont distants de la largeur à mi-hauteur;

b. deux signaux de même largeur distants de deux fois la largeur, le signal côté champ fort étant deux fois plus petit que l'autre;

c. deux signaux identiques distants de trois fois la largeur.

Je montrerai dans une prochaine publication qu'on obtient précisément pour des solutions de lithium dans l'ammoniac liquide des courbes ayant tout à fait cet aspect.

(*) Séance du 16 juin 1958.

(1) A. N. Holden, C. Kittel, F. R. Merritt et W. A. Yager, *Phys. Rev.*, 75, 1949, p. 1614.

(2) G. Berthet, *Thèse*, Paris, 1957, p. 29.

(3) R. T. Weidner et C. A. Whitmer, *Phys. Rev.*, 91, 1953, p. 1279.

(4) A. Charru, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2146.

PHYSIQUE DU CRISTAL. — *Le terme électrostatique de l'énergie de surface.* Note (*) de M. **Félix Bertaut**, présentée par M. Louis Néel.

On donne une formule pour l'énergie de surface, due aux charges, valable pour tout type de réseau. L'infinité à laquelle la formule donne lieu dans le cas de surfaces non neutres provient d'une polarisation en volume.

Supposons qu'une surface plane sépare un cristal infini en deux cristaux semi-infinis, notés 1 et 2. Born (1) a défini la tension superficielle ou énergie de surface par unité de surface comme étant l'énergie d'interaction du cristal 2 sur un prisme droit, de section unité, perpendiculaire à la surface de séparation et se trouvant dans le cristal 1. Il a étudié quelques cas particuliers (2) [plans (100) dans ClNa]. Biemüller, dans un article difficile à lire (3) a abouti à une formule probablement correcte, mais affectée d'une erreur d'impression. Il m'a paru utile d'établir une formule générale sur des bases simples en reprenant une méthode exposée antérieurement (4) qui n'invoque que la loi de Coulomb. Nous en esquissons la démonstration. L'énergie d'interaction des deux distributions de charges $\rho_1(\mathbf{x}_1)$ et $\rho_2(\mathbf{x}_2)$ est donnée par (1). Par la substitution $\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_1 = \mathbf{u}$, on peut transformer (1) en (2) où $P(\mathbf{u})$ est une

« fonction de corrélation » (3) (produit de composition de deux densités)

$$(1)\qquad W = \frac{1}{2}\int \rho_1(\mathbf{x}_1)\,\rho_2(\mathbf{x}_2)\,\frac{dv(\mathbf{x}_1)\,dv(\mathbf{x}_2)}{|\mathbf{x}_2-\mathbf{x}_1|},$$

$$(2)\qquad W = \frac{1}{2}\int P(\mathbf{u})\,\frac{dv(\mathbf{u})}{|\mathbf{u}|},$$

$$(3)\qquad P(\mathbf{u}) = \int \rho_1(\mathbf{x})\,\rho_2(\mathbf{x}+\mathbf{u})\,dv(\mathbf{x}).$$

On peut représenter $\rho_1(\mathbf{x})$, la densité de charges du cristal 1 par (4), où la transformée de Fourier $F_1(h, k, L)$ est reliée à celle d'un cristal infini, parfaitement périodique $F(h, k, l)$ par (5). $F(h, k, l)$ est donné par la forme familière (6) [*cf.* [4]] où x_j, y_j, z_j sont les coordonnées des charges q_j. $\varphi(L)$ est la transformée de Fourier d'une fonction de forme, égale à un à l'intérieur et à zéro à l'extérieur du cristal 1. En adoptant des définitions et représentations analogues pour le cristal 2, on aboutit à (7) où $\mathbf{H}$ est un vecteur de l'espace réciproque de composantes h, k, L :

$$(4)\qquad \rho_1(\mathbf{x}) = V^{-1}\int_{-\infty}^{\infty} dL \sum_{h,k} F_1(h, k, L)\exp - 2\pi i(hx+ky+Lz);$$

$$(5)\qquad F_1(h, k, L) = \sum_{l} F(h, k, l)\,\varphi(L-l);$$

$$(6)\qquad F(h, k, l) = \sum_{j} q_j \exp 2\pi i(hx_j+ky_j+lz_j);$$

$$(7)\qquad W = (2\pi V)^{-1}\sum_{h,k}\int_{-\infty}^{\infty} dL\,\frac{F_1(h, k, L)\,F_2^{\star}(h, k, l)}{|\mathbf{H}|^2}.$$

L'intégration dans (7) peut être effectuée par le calcul de résidus, le résultat étant (8) où $\mathbf{b}_3$ est un vecteur de l'espace réciproque, perpendiculaire au plan de séparation, V est le volume de la maille, $\boldsymbol{\tau}$ est le vecteur (9) et α est le paramètre complexe (10),

$$(8)\qquad W = (8V)^{-1}\sum_{h,k}\frac{F(h, k, -\alpha)\,F^{\star}(h, k, -\alpha)}{|\mathbf{b}_3\wedge\boldsymbol{\tau}|\,\mathrm{sh}^2\pi i\alpha};$$

$$(9)\qquad \boldsymbol{\tau} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2;$$

$$(10)\qquad \alpha = \frac{\boldsymbol{\tau}.\mathbf{b}_3 - i|\boldsymbol{\tau}\wedge\mathbf{b}_3|}{\mathbf{b}_3^2}.$$

La présence de $\mathrm{sh}^2\pi i\alpha$ assure à la formule (8) une bonne convergence. En explicitant $F(h, k, -\alpha)$ on retrouve la formule de Biemüller, sauf en ce que Biemüller a $\mathrm{sh}\,\pi i\alpha$ au lieu de $\mathrm{sh}^2\pi i\alpha$. La formule donnée par Born pour le plan (100) de NaCl [2] et celle donnée par van Zeggeren et Benson [« for NaCl-like crystals » [5]] constituent des cas particuliers de la formule générale (8).

La formule (8) est applicable sans plus au calcul d'énergies de surfaces ou

de tensions superficielles ([6]) de surfaces électriquement neutres. Mais dans le cas de surfaces électriquement chargées [telles que (111) dans NaCl], elle donne lieu à une infinité lorsque $\tau(9)$ tend vers zéro. L'origine de cette infinité a paru obscure pendant longtemps. Nous sommes parvenus à l'expliquer très simplement en calculant l'énergie électrostatique d'un cristal limité par deux surfaces de séparation aux cotes $z=0$ et $z=\mathrm{N}$, s'étendant infiniment dans le plan de séparation. Nous avons pu décomposer l'énergie électrostatique en un terme qui est l'énergie électrostatique habituelle en volume [*cf.* ([4])] qui ne nous intéresse pas ici et un terme de « surface » qui peut s'écrire

$$(11)\qquad \mathrm{W}_s = -(8\pi^2\mathrm{V})^{-1}\sum_{h,k}\sum_{l,l'}\frac{\mathrm{F}(h,k,l)\,\mathrm{F}^*(h,k,l)}{|\mathbf{b}_3\wedge\boldsymbol{\tau}|\,(\alpha+l)\,(\alpha+l')}\times(1-\exp-2\pi i\mathrm{N}\alpha)+\text{quantité conjuguée.}$$

Le terme en $\exp-2\pi i\mathrm{N}\alpha$ est absolument négligeable lorsque $\boldsymbol{\tau}\neq 0$. On obtient alors, après quelques transformations une expression, double de (8) au signe près. Mais lorsque $\boldsymbol{\tau}$ et par conséquent α tendent vers zéro, (11) tend vers

$$(12)\qquad \mathrm{W}_s(\boldsymbol{\tau}\to 0) = (2\pi\mathrm{V}\mathbf{b}_3^2)^{-1}\mathrm{N}\left|\sum_l\frac{\mathrm{F}(00l)}{l}\right|^2.$$

Or, le moment électrique, mesuré dans la direction $\mathbf{b}_3$ a pour expression

$$(13)\qquad m_z = b_3^{-1}\int\rho(x,y,z)\,z\mathrm{V}\,dx\,dy\,dz = b_3^{-1}\sum_l\frac{\mathrm{F}(00l)}{l},$$

$$(14)\qquad \mathrm{W}_p = \lim \mathrm{W}_s(\tau\to 0) = \frac{1}{2}\mathrm{NV}^{-1}(4\pi m_z^2),$$

de sorte que le terme négligé dans le traitement usuel correspond à une énergie de polarisation en volume W_p (14) qui tend vers l'infini lorsque l'épaisseur du cristal N tend vers l'infini.

Cette énergie de polarisation étant toujours élevée, la question qui se pose est de savoir si elle a une existence réelle. Dans les cristaux de NaCl où la face (111) est fréquente, on n'a jamais signalé de propriétés diélectriques particulières. Nous pensons donc que les charges sur (111) se répartissent de telle façon qu'il n'y a pas de polarisation en volume. Mais cette condition impose à la surface extérieure (111) une structure différente de celle qui a servi d'hypothèse de travail à tous ceux qui ont calculé l'énergie de surface de (111).

(*) Séance du 16 juin 1958.

([1]) M. Born, *Encyklopädie der Math. Wiss.*, V3, cahier 4, *Atomtheorie des festen Zustandes*, 1923, p. 538.

([2]) *Ibid.*, p. 743.

([3]) J. Biemüller, *Z. Physik*, 38, 1926, p. 759.

([4]) E. F. Bertaut, *J. Phys. Rad.*, 13, 1952, p. 499 et 633.
([5]) F. Van Zeggeren et G. C. Benson, *J. Chem. Phys.*, 26, 1957, p. 1077.
([6]) La tension superficielle σ est l'énergie W(8) par unité de surface, soit $\sigma = W/(Vb_3)$,

(Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Ordre et énergies d'activation des réactions de déshydratation de quelques aluns.* Note (*) de MM. **Pierre Mauret** et **Jean-Jacques Vorsanger**, présentée par M. Eugène Darmois.

A partir des vitesses, déterminées par thermogravimétrie isotherme, et des températures de déshydratation, mesurées au sein des échantillons, on a calculé les énergies d'activation correspondant au premier stade de la décomposition des aluns d'aluminium-potassium, d'aluminium-ammonium, de chrome-potassium et de chrome-ammonium. L'ordre de ces réactions est zéro.

La cinétique des réactions de décomposition de certains solides par la chaleur a pu être étudiée à l'aide de divers types de thermobalances; mais celles-ci sont généralement réalisées de telle manière qu'il n'est pas possible de connaître la température de l'échantillon pendant sa transformation. Aussi, pour le calcul des énergies d'activation, est-il nécessaire d'assimiler cette température à celle qui règne dans l'étuve ([1]), ([2]). L'analyse thermique, par contre, permet de mesurer avec précision la température dans la substance pendant la décomposition, mais ne fournit pas la vitesse de transformation.

Il nous a paru intéressant d'associer les deux méthodes dans le même appareillage. Le dispositif adopté est très simple : il est constitué essentiellement par une thermobalance d'un type déjà décrit ([3]), ([4]) et un millivoltmètre électronique enregistreur. Le poids de l'échantillon étudié est connu par simple lecture de la position d'un spot lumineux sur une échelle graduée linéairement. On trace facilement la courbe de perte de poids en fonction du temps. La température est connue par enregistrement continu de la tension fournie par un couple thermoélectrique étalonné dont une soudure est fixée au centre de la coupelle porte-échantillon, l'autre plongeant dans la glace fondante.

Les aluns étudiés sont des produits très purs du commerce. Les cristaux sont broyés, puis tamisés, de sorte que le diamètre des grains soit compris entre 0,13 et 0,40 mm. On part d'échantillons de 5,00 g de poudre qu'on étale en couche mince (1 à 1,5 mm) dans une coupelle de verre cylindrique de 70 mm de diamètre. Celle-ci est placée sur le plateau de la balance, dans l'axe de l'étuve, à 25 mm au-dessous d'une plaque métallique chauffante maintenue à température constante.

Un dispositif thermostatique et un régulateur d'hygrométrie ont permis

de fixer la température du laboratoire à 20 ± 0,5° C et le taux d'humidité de l'atmosphère à 62 ± 2 %.

On sait que les aluns d'aluminium et de chrome se distinguent par les hydrates intermédiaires qu'ils sont susceptibles de donner par thermolyse : à partir des premiers on obtient seulement des hydrates à 6 H_2O, tandis que les seconds donnent des hydrates à 12, puis 4 H_2O. Nous nous sommes limités au premier stade de chaque type de déshydratation.

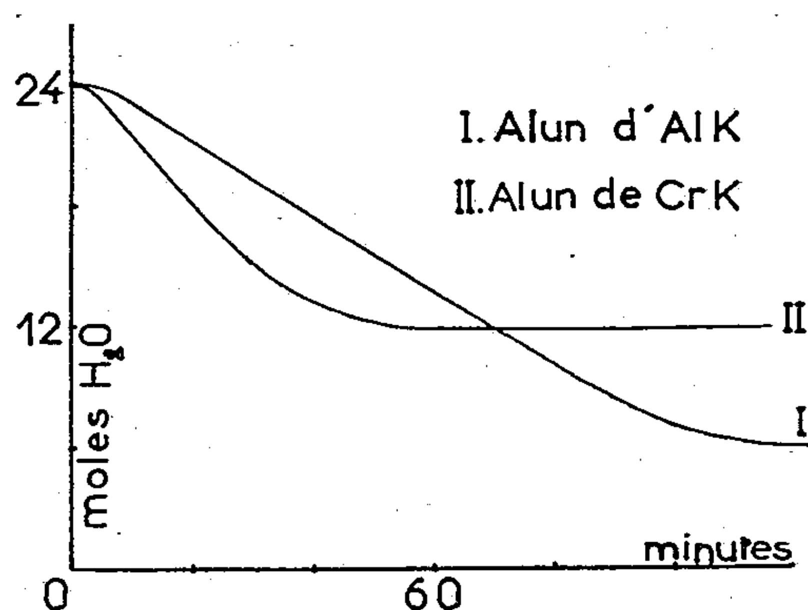


Fig. 1.

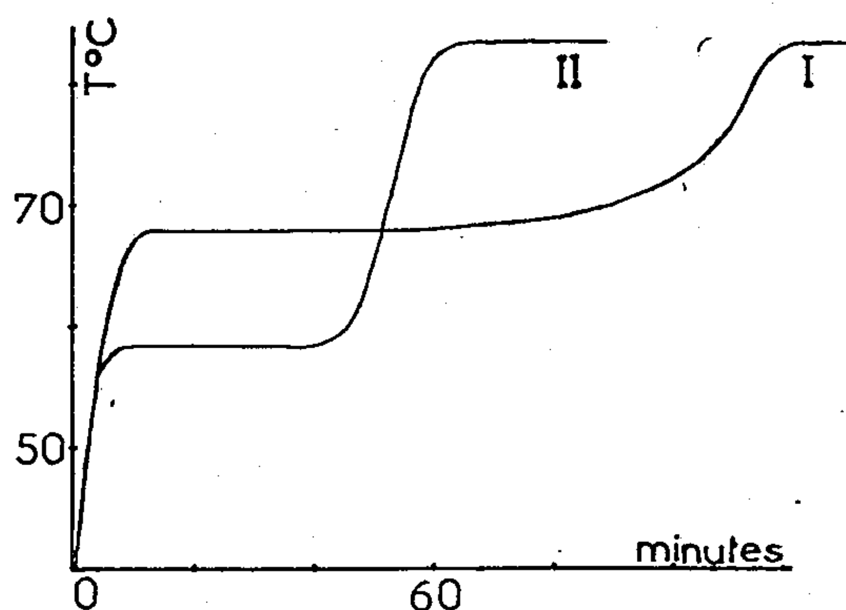


Fig. 2.

Nos courbes thermogravimétriques, à la fois isothermes et isobares, présentent les mêmes caractéristiques quelles que soient les allures de chauffage adoptées (*fig.* 1). Après la période d'établissement de régime, la perte de poids se fait avec une vitesse constante pendant les 2/3 environ de la déshydratation, puis elle ralentit progressivement jusqu'à s'annuler; on a alors un palier dont la position permet de calculer la perte d'eau du produit initial et de déterminer la formule du produit résiduel. Les courbes d'analyse thermique enregistrées dans les mêmes conditions présentent deux paliers nets (*fig.* 2) : l'un correspond à la période de déshydratation à vitesse constante, l'autre à la fin de la déshydratation. Ce dernier indique par conséquent la température de l'étuve au niveau de l'échantillon en l'absence de toute réaction : il ne dépend pas des substances, mais seulement du régime de chauffage de l'appareil. Pour les réactions endothermiques que nous avons étudiées la température initiale du produit en décomposition est nettement inférieure à la température d'équilibre finale, d'où l'impossibilité, à notre avis, d'utiliser cette température d'étuve pour le calcul des énergies d'activation.

La vitesse restant constante pendant la première phase de la décomposition, on est en droit de penser que l'ordre de ces réactions est zéro. Ceci a été confirmé par le fait que, à surface égale, la masse de substance n'a pas d'influence sur la vitesse. Le ralentissement de la déshydratation en fin d'opération paraît dû essentiellement à l'épaisseur de la couche de

poudre qui, bien que faible, n'est pas négligeable ([5]). On a vérifié que la vitesse ne dépend pas de la grosseur de grain de l'échantillon lorsque la dimension des cristaux reste inférieure à 0,4 mm environ.

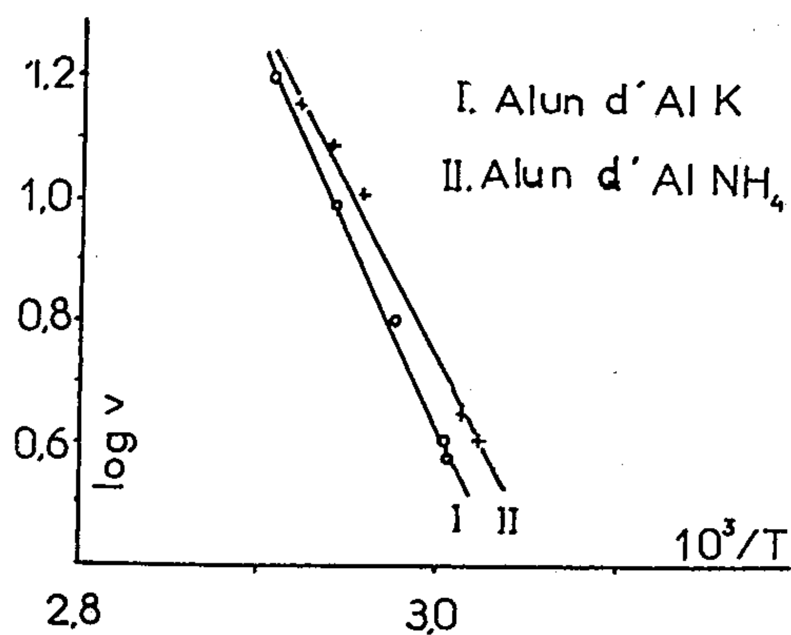


Fig. 3.

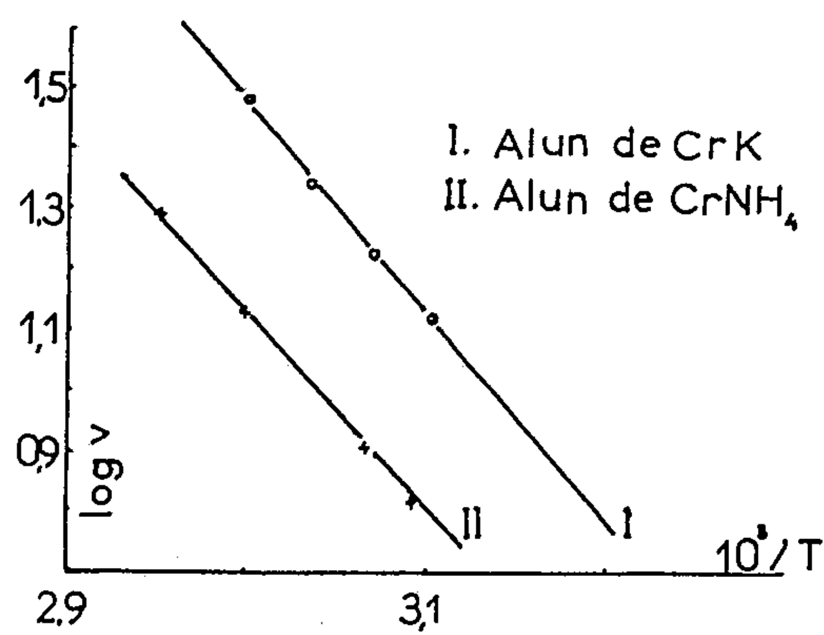


Fig. 4.

Le calcul des énergies d'activation a été fait à partir des valeurs des vitesses initiales de déshydratation exprimées en milligrammes par minute et connues à moins de 2 % près, et des températures initiales de transformation déterminées à 0,25° C près. Les courbes des figures 3 et 4 et le tableau suivant résument les résultats obtenus :

	10^{-3}.T log v.	E (kcal/mole).
Alun de Al K	8,25	38 ± 4
» de Al NH_4	7	32 ± 3
» de CrK	4	18,5 ± 2
» de $CrNH_4$	3,8	17,5 ± 2

On remarquera que ces énergies d'activation permettent de distinguer très nettement les deux types d'aluns.

(*) Séance du 16 juin 1958.

([1]) P. Vallet et A. Richer, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2132.
([2]) G. Guiochon et L. Jacque, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 771.
([3]) P. Mauret, Brevet n° 1.081.297, 1954.
([4]) J.-J. Vorsanger, *Diplôme d'Études supérieures*, Bordeaux, 1957.
([5]) S. Teichner, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 1308.

(*Laboratoire de Chimie générale de la Faculté des Sciences du Maroc.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Diffusion Rayleigh de quelques molécules polyphényliques en solution.* Note (*) de M. **Pierre Bothorel**, présentée par M. Paul Pascal.

Nous avons déterminé l'anisotropie optique d'une série de molécules polyphényliques à partir de la dépolarisation et de l'intensité de la diffusion moléculaire (effet Rayleigh) de solutions étendues dans différents solvants ([1]).

Les appareils utilisés pour la mesure des intensités relatives et des facteurs de dépolarisation ont été décrits ailleurs [2]. Comme nous opérions avec la raie verte du mercure (5 460 Å), nous avons adopté pour le calcul des anisotropies une constante absolue de Lord Rayleigh égale à $4{,}02.10^{-6}$ cm^{-1} pour l'éther. Avec une constante absolue différente, il suffirait de multiplier les valeurs indiquées par un facteur constant, mais évidemment les valeurs *relatives* ne seraient pas modifiées.

L'expérience conduit directement aux produits $\Delta^2 R_M^2$ de l'anisotropie optique moléculaire Δ^2 par le carré de la réfraction moléculaire [3]. *Ces produits sont spécifiques de la molécule de soluté, ils doivent se retrouver dans toutes les solutions étendues en l'absence de toute association moléculaire* [4].

L'examen du tableau ci-dessous montre qu'il n'en est pas ainsi et qu'on observe des écarts supérieurs aux erreurs expérimentales (10 %). L'anisotropie mesurée est plus faible dans le cas du benzène que dans le cas du cyclohexane, sauf pour le triphénylméthane où la variation devient considérable.

Produit $\Delta^2 R_M^2$ *de polyphényles* (en cm^6).

	En solution étendue	
	dans le cyclohexane.	dans le benzène.
Dibenzyle	91,2	83,3
Biphényle	140	116
Diphénylméthane	52,8	43,6
Tryphénylméthane	46,5	115,0
Tryméthylphénylsilane	37,0	30,0
Diméthyldiphénylsilane	54,2	46,0
Triphénylsilane	68,0	52,3
Methyltriphénylsilane	65,5	51,0

Mais, par cryoscopie, Kravechenko [5] a montré que le triphénylméthane et le benzène s'associaient en solution pour donner naissance à une molécule double, $(C_6H_5)_3CH—C_6H_6$, difficilement dissociable. Si nous admettons cette association, le produit $\Delta^2 R_M^2$ de cette molécule double dans le benzène doit être $(115 \times 322)/244 = 151$ cm^6.

Puisque nous connaissons les produits $\Delta^2 R_M^2$ du triphénylméthane et du benzène en solution étendue dans le cyclohexane, nous pouvons calculer le produit $\Delta^2 R_M^2$ que devrait avoir cette molécule double dans le même solvant. On obtient une valeur maximum, 135 cm^6, quand les molécules de triphénylméthane et de benzène ont le même axe de symétrie de révolution. L'accord n'est pas entièrement satisfaisant entre les deux valeurs précédentes ; mais, compte tenu des erreurs expérimentales et des hypothèses faites, on peut admettre que le triphénylméthane et le benzène sont associés en solution. Cette hypothèse pourrait expliquer pourquoi l'anisotropie optique du triphénylméthane varie énormément (150 %) et en sens opposé des autres polyphényles

du tableau. Il faut noter que cette association avec le benzène n'apparaît pas dans le cas du triphénylsilane.

Pour les autres polyphényles, les écarts sont plus faibles, mais tous de même sens et supérieurs aux erreurs d'expérience.

Ces différences sont liées au problème général de l'état liquide; les interactions moléculaires peuvent y être suffisamment fortes pour que les molécules prennent des orientations préférentielles. Dans ce cas, l'anisotropie apparente du composé doit dépendre du milieu où on l'étudie et la diffusion Rayleigh apparaît alors comme une méthode d'étude des liaisons de faible énergie comme nous le montrerons ultérieurement.

(*) Séance du 16 juin 1958.

(1) P. BOTHOREL, *Thèse*, Bordeaux, avril 1958; *Comptes rendus*, 147, 1958, p. 2129.

(2) R. LOCHET, *J. Phys. Rad.*, 13, 1952, p. 89-91; *Ann. Phys.*, 8, 1953, p. 14-60.

(3) R. LOCHET, A. MASSOULIER et A. ROUSSET, *Cahiers de Physique*, 71-72, 1956, p. 63-66.

(4) V. M. KRAVECHENKO, *Dokl. Akad. Nauk U. R. S. S.*, 76, 1951, p. 847-849.

(5) On montre facilement que $\Delta^2 R_M^2 = (8\pi^2 \mathcal{N}^2/81)[(A-B)^2 + (B-C)^2 + (C-A^2]$, où A, B, C sont les réfractivités moléculaires principales et $\mathcal{N}$ la constante d'Avogadro.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence des durées de chargement et du maintien à l'ambiante sur la fragilité due à l'hydrogène dans les aciers.* Note (*) de MM. **JACQUES PLUSQUELLEC, PIERRE AZOU** et **PAUL BASTIEN**, présentée par M. Albert Portevin.

Il a été étudié l'influence des durées de chargement et du maintien à l'ambiante sur la fragilisation des aciers extra-doux par l'hydrogène introduit électrolytiquement. De plus, les modalités de ce chargement sont exposées en détail.

L'hydrogène contenu dans les aciers est responsable d'une fragilisation se manifestant par une diminution de la capacité de déformation. Deux d'entre nous en ont étudié les modalités (1), (2) et ont proposé une théorie de ce phénomène (3), (4). Cette Note a pour objet, de faire le point sur une suite de travaux concernant l'étude d'un facteur important : la durée du maintien à l'ambiante entre la fin du chargement et l'essai de caractérisation.

Toutefois nous tenons à préciser les conditions de chargement électrolytique, afin de mettre en évidence les précautions essentielles qui doivent être prises en vue d'assurer une bonne reproductibilité des résultats ($\pm$ 3 %).

L'acier utilisé possède une teneur en carbone de 0,08 %. Les essais ont été réalisés sur des éprouvettes de traction (diamètre 8 mm, longueur utile 90 mm) à grand congé de raccordement et à têtes filetées. Après usinage définitif, elles sont : recuites sous vide pour élimination des

contraintes d'usinage et de l'hydrogène résiduel (850° pendant 30 mn, refroidissement sous vide en 45 mn), polies électrolytiquement sur toute leur surface pour enlèvement du film superficiel.

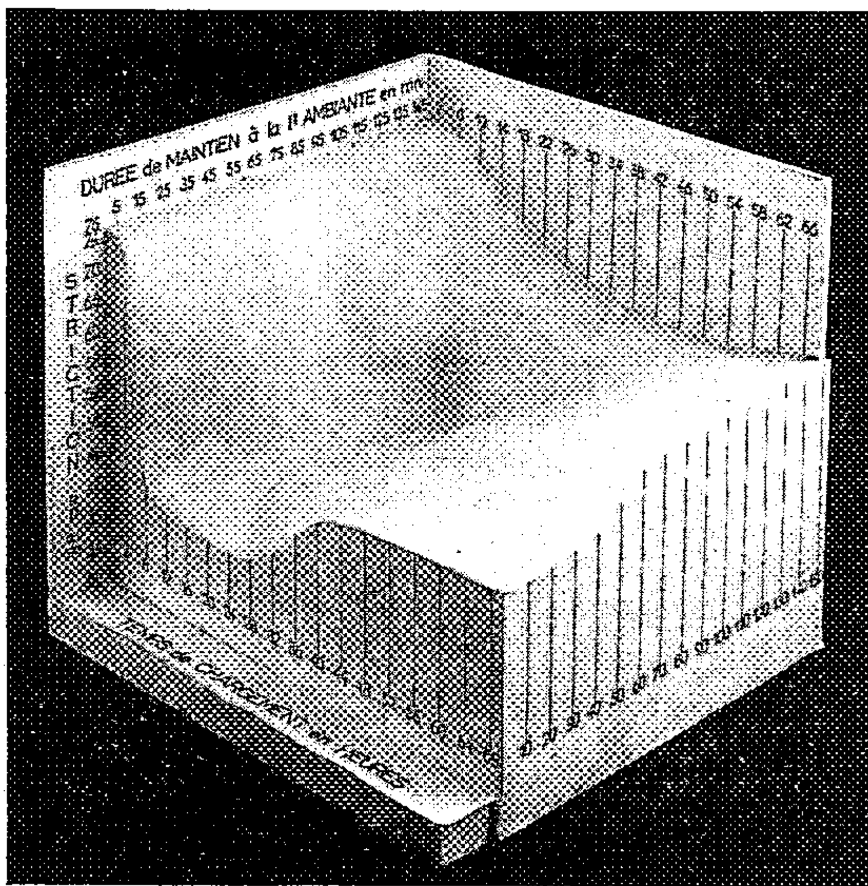


Fig. 1.

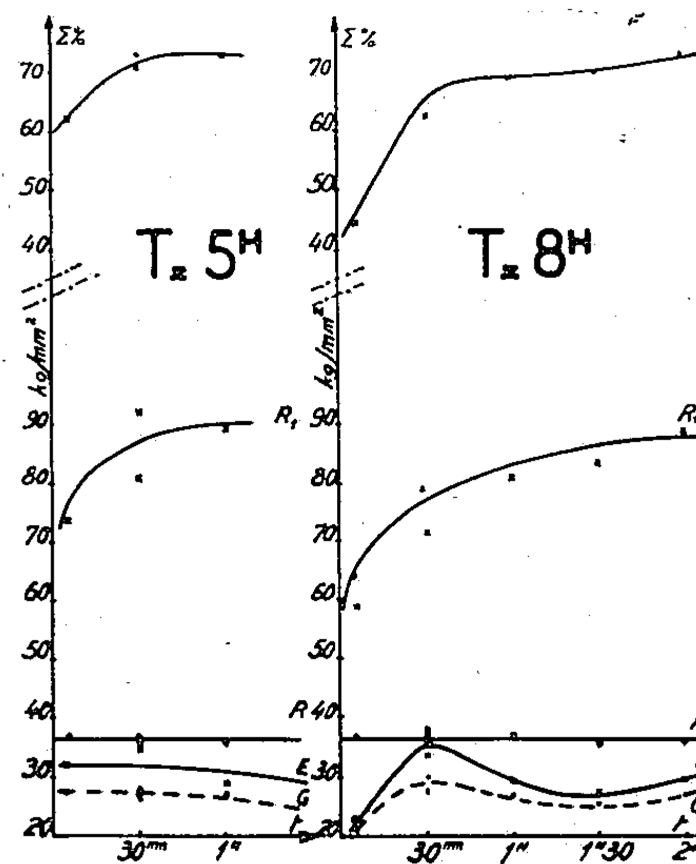


Fig. 2.

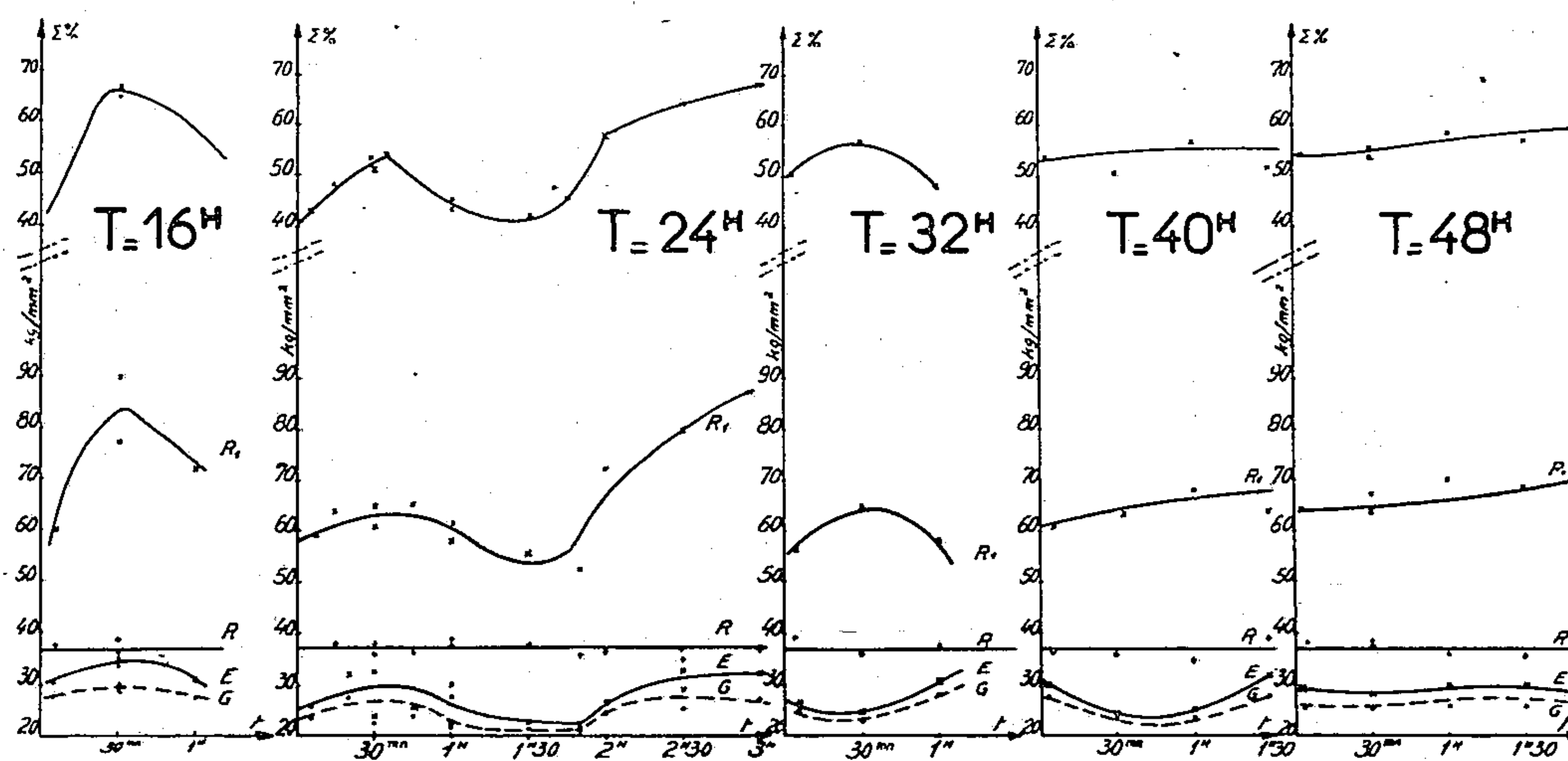


Fig. 3.

Fig. 1. — Variation de la striction à la rupture en fonction des durées de chargement et de maintien à l'ambiante.

Fig. 2 et 3. — Effet des mêmes facteurs sur les caractéristiques mécaniques : E, limite élastique supérieure; G, limite élastique inférieure; R, résistance à la rupture; R_1, contrainte réelle à la rupture; Σ, striction à la rupture.

L'éprouvette est alors disposée comme cathode dans l'électrolyse d'une solution aqueuse à 10 % d'acide chlorhydrique. L'anode est réalisée en

graphite spectroscopiquement pur, la partie sortant du bain étant suffisamment longue afin d'éviter une pollution de celui-ci par migration, au travers du graphite, d'ions métalliques provenant des conducteurs électriques. La densité du courant d'électrolyse est maintenue constante et égale à 0,25 A/dm^2 par l'emploi d'une lampe fer-hydrogène disposée dans le circuit d'une source de courant continu sans modulation résiduelle.

Dans ces conditions, il est alors possible de sortir l'éprouvette du bain d'électrolyse dans le même état de poli spéculaire que celui obtenu au polissage. De plus, toute éprouvette ternie ou cloquée en surface, manifestation certaine d'un incident de chargement, est éliminée.

La baisse de la striction est une mesure très simple de la fragilisation; la variation de cette caractéristique a été étudiée à l'ambiante en traction, la vitesse de déformation correspondant à 0,7 % par minute.

Le modèle en relief de la figure 1 représente l'évolution de la striction à la rupture en fonction de la durée de chargement, d'une part, et de la durée de maintien à l'ambiante entre fin du chargement et début de l'essai mécanique, d'autre part. L'examen de cette surface fait apparaître les points suivants :

a. La capacité de déformation est abaissée par la présence d'hydrogène. De façon générale, la striction diminue quand la durée de chargement augmente;

b. Cependant il existe *deux anomalies* à fragilité maximum se manifestant pour des durées de chargement comprises entre 8 et 32 h. La première existe pour des durées de maintien inférieures à 10 mn, la seconde se situant 1 h 30 mn après la fin du chargement;

c. La fragilité tend vers une limite pour des durées de chargement importantes (durée maximum étudiée : 100 h);

d. Par accroissement du maintien à l'ambiante, la fragilité diminue régulièrement.

Quelle que soit la durée du maintien, on peut également conclure, d'après les figures 2 et 3, que :

a. La résistance à la rupture classique ne subit aucune modification : $R = 37 \pm 1$ kg/mm^2;

b. La contrainte réelle de rupture suit des variations strictement corrélatives de celle de la striction;

c. Les modifications des limites élastiques supérieure et inférieure ne semblent pas être liées aux caractéristiques précédentes. Ces valeurs étant déterminées au début de l'essai, soit environ 9 mn avant la mesure de la striction et du taux réel de rupture, cette absence de corrélation ne doit pas surprendre, compte tenu des possibilités de diffusion de l'hydrogène dont le processus est, de plus, activé par la déformation plastique.

L'interprétation de ces résultats paraît délicate; nous étudions actuel-

lement les différents facteurs qui gouvernent, selon nous, ces phénomènes : hétérogénéité des concentrations en hydrogène, réorganisation par diffusion de la répartition des protons, départ de l'hydrogène vers l'extérieur des échantillons.

(*) Séance du 16 juin 1958.
(1) *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1337.
(2) *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1651.
(3) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 69.
(4) *Proc. World Metallurgical Congress*, Chicago, 1951, p. 535-551.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Sur la théorie quantique du mécanisme de la cancérisation par les substances chimiques.* Note de MM. **Odilon Chalvet, Raymond Daudel** et **Carl Moser**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'emploi des grandeurs caractéristiques des réactions électrophiles permet une homogénéisation de la théorie.

On sait que dans certaines familles de molécules conjuguées substituées ou hétéroatomiques, la probabilité de rencontrer un corps cancérogène croît avec la charge électronique de la liaison la plus apte à réagir par addition (1). *Il est naturel de conclure que l'un des stades importants de la cancérisation est une addition électrophile.*

Cependant, dans le cas des hydrocarbures conjugués alternants, on a établi des relations entre le pouvoir cancérogène et des grandeurs caractéristiques des réactions radicalaires (2). C'est aussi à l'aide de telles grandeurs qu'on a tenté d'interpréter (3) certaines expériences montrant la formation de complexes entre les protéines cellulaires et les hydrocarbures aromatiques (4).

Pour introduire plus d'homogénéité dans la théorie quantique du mécanisme de la cancérisation, nous avons repris la question en utilisant *les énergies de localisation relatives à l'addition électrophile à un temps* (en localisant trois électrons) *à la fois pour les hydrocarbures conjugués et leurs dérivés substitués.*

Le tableau ci-après construit en utilisant à part cette différence, les mêmes hypothèses et notations qu'au cours du travail précité (3) contient quelques-uns des résultats obtenus. On a posé :

$$k_i = k'_j = 1 \quad \text{pour} \quad m_i = 1{,}66 \quad \text{et} \quad m'_j = 4{,}17.$$

(1) *Voir* par exemple : A. Pullman, *Ann. Chim.*, Paris, 2, 1947, p. 5; N. P. Buu-Hoï, P. Daudel, R. Daudel, A. Lacassagne, J. Lecocq, M. Martin et G. Rudali, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 238; H. H. Greenwood, *Brit. J. Cancer*, 5, 1951, p. 441; O. Chalvet, R. Daudel, M. Pagès, M. Roux, N. P. Buu-Hoï et R. Royer, *J. Chim. Phys.*, 51, 1954, p. 548; A. et B. Pullman, *Cancérisation par les substances chimiques*, Paris, 1955; A. Lacassagne, N. P. Buu-Hoï, R. Daudel et F. Zajdela, *Advances Cancer Research*, 4, 1956, p. 315.

Substance.	Estimation expérimentale du pouvoir cancérogène (*).	Grandeurs théoriques mesurant l'aptitude du corps à se lier aux protéines. L.	S.	T.
3.4-8.9-dibenzopyrène	++++	1	0	1
3.4-9.10-dibenzopyrène	++++	0,95	0	0,95
3.4-benzopyrène	++++	0,71	0	0,71
Anthanthrène	—	0,58	0,42	1
1.2-7.8-dibenzanthracène	+	0,38	0,02	0,40
8-méthyl 1.2-benzanthracène	+	0,05	0,81	0,86
6- » »	++	0,04	0,85	0,89
5- » »	++	0,03	0,84	0,87
7- » »	++	0,01	0,93	0,94
1.2-5.6-dibenzanthracène	++	0,01	0,04	0,05
1.2-benzanthracène	—	0,006	0,89	0,90
Pyrène	—	0,005	0	0,005
3'-méthyl 1.2-benzanthracène	—	0,005	0,94	0,95
2'-méthyl 1.2-benzanthracène	—	0,003	0,95	0,95
1'-méthyl 1.2-benzanthracène	—	0,001	0,98	0,98
Chrysène	—	0,001	0	0,001
4'-méthyl 1.2-benzanthracène	+	0,0007	0,98	0,98
Picène	—	0,0004	0	0,0004
1.2-benzopyrène	—	0,0001	0	0,0001
Phénanthrène	—	0	0	0
Pentaphène	—	0	1	1
1.2-3.4-dibenzanthracène	—	0	0,24	0,24

(*) D'après J. HARTWELL, *Survey of Compounds which have been tested for Carcinogenic Activity* et A. LACASSAGNE, F. ZAJDELA, N. P. BUU-HOÏ et H. CHALVET, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 273.

Toutes les substances étudiées (sauf l'anthanthrène) pour lesquelles L est supérieur ou égal à 0,01 sont cancérogènes. Ne sont très cancérogènes que les hydrocarbures pour lesquels L est voisin de 1. Toutes les substances (sauf le 4'-méthyl 1.2-benzanthracène) sont inactives lorsque L est inférieur à 0,01. *On peut donc dire que dans la famille étudiée la probabilité qu'un corps soit cancérogène croît avec* L *et ne devient notable que pour* $L > 0{,}01$.

Par ailleurs, la considération de T *permet encore ici de comprendre pourquoi un corps non cancérogène* (comme le 1.2-3.4-*dibenzanthracène*) *puisse se lier aux protéines cellulaires sensiblement aussi facilement qu'un corps très cancérogène* (comme le benzopyrène).

Notons enfin que les résultats exposés ici s'étendent sans changement au cas d'une addition à deux temps si le corps intermédiaire reste en faible concentration et en équilibre avec les produits initiaux.

(2) *Voir* par exemple : A. PULLMAN, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 595.

(3) R. DAUDEL, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2758; O. CHALVET, R. DAUDEL et C. MOSER, *Cancer Research* (sous presse).

(4) C. HEIDELBERGER et M. G. MOLDENHAUER, *Cancer Research*, 16, 1956, p. 442.

CHIMIE MINÉRALE. — *Influence des électrolytes forts à cation divalent sur la température maxima de démixtion du système eau-phénol.* Note (*) de MM. **PAUL HAGENMULLER, ANDRÉ LECERF** et **JEAN-CLAUDE BOIVINEAU**, présentée par M. Paul Pascal.

Pour les électrolytes forts à cation divalent l'accroissement Δt de la température maxima de démixtion du binaire eau-phénol est proportionnel à la teneur c en sel ajouté. Lorsque l'anion est monovalent et pour des sels de mêmeanion, Δt est inversement proportionnel à la masse moléculaire de l'électrolyte.

Le système eau-phénol présente une lacune de miscibilité qui diminue par élévation de température. La démixtion disparaît pour une température de 66°,15 ± 0°,1, elle correspond alors à une teneur en phénol de 35 %.

Dans un travail antérieur (1), deux d'entre nous ont étudié l'influence des électrolytes forts à caractère salin et à ions monovalents sur la température de démixtion maxima. En solution diluée l'accroissement Δt de celle-ci est proportionnel à la teneur c en sel évaluée en grammes pour 100 g de mélange eau-phénol. Pour des sels de même anion, Δt est inversement proportionnel au carré de la masse moléculaire M de l'électrolyte dissout.

L'expérience montre que ces lois s'appliquent également aux sulfates et aux oxalates d'éléments monovalents.

Nous avons étendu les mesures aux électrolytes forts à cation divalent.

Les relations suivantes résument les résultats obtenus :

1° L'accroissement Δt de la température maxima de démixtion est proportionnel à la concentration c pour des solutions suffisamment diluées (*fig.* 1);

2° Lorsque l'anion est monovalent et pour des sels homoanioniques, l'écart relatif à une même teneur en électrolyte est inversement proportionnel à la masse moléculaire M de celui-ci :

$$\frac{\Delta t}{c} = \frac{K}{M}.$$

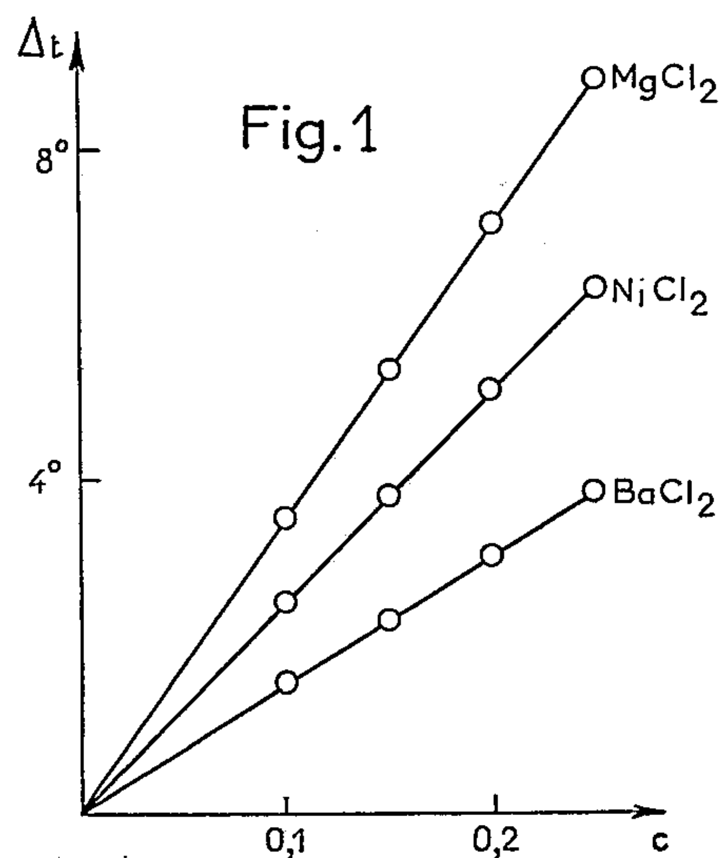
La précision est de l'ordre de 1,5 % pour des mesures de température à 0°,05 près.

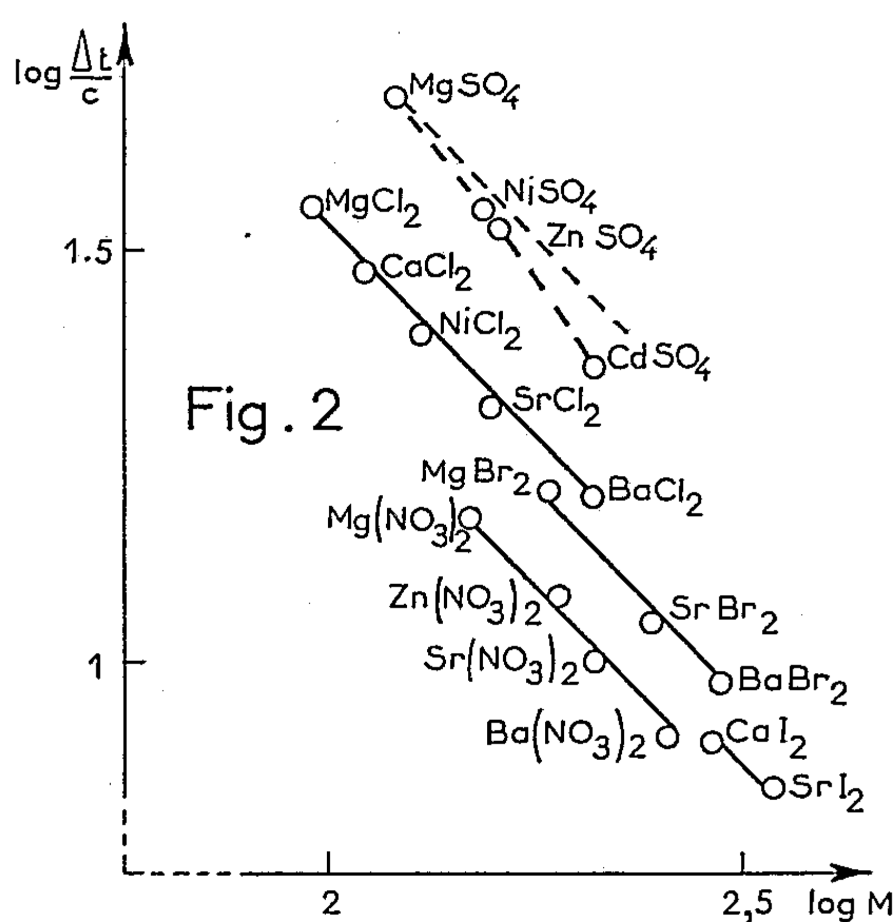
La valeur de la constante K est 3 300 pour les chlorures, 2 800 pour les bromures, 2 375 pour les iodures et 2 175 pour les nitrates.

Dans une représentation logarithmique, à chaque groupe de sels de

même anion correspond une droite de pente négative et égale à 1 (*fig.* 2).

La seconde loi ne s'applique pas aux sulfates solubles. La valeur calculée pour K n'est pas constante, elle est d'autant plus faible que le cation est moins électropositif, conséquence possible d'une légère hydrolyse qui





mettrait en liberté un peu d'acide sulfurique, dont l'influence sur la démixtion est beaucoup plus faible que celle des sulfates.

L'addition au couple eau-phénol d'un électrolyte fort — à cation divalent ou non — entraîne un changement de composition du mixte correspondant à la température maxima de démixtion; celui-ci s'enrichit en phénol.

Cette évolution résulte du changement de composition des phases conjuguées à plus basse température : alors que la phase riche en eau s'appauvrit en phénol, la phase riche en phénol perd une partie de son eau. L'addition d'un électrolyte fort occasionne un transfert d'eau de la phase phénolée à la phase aqueuse, dans laquelle il est en grande partie dissout.

Cette remarque confirme le rôle essentiel joué par l'hydratation des ions dans le phénomène étudié. Le fait que la température maxima de démixtion s'accroît d'autant plus que les ions ajoutés ont une charge plus élevée et le cation un rayon plus faible s'en trouve justifié.

Un Mémoire comparera l'influence de diverses espèces chimiques sur la démixtion eau-phénol et proposera une classification des ternaires correspondants.

(*) Séance du 16 juin 1958.

(1) P. HAGENMULLER et A. LECERF, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1546.

(*Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences de Rennes.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'existence de composés trihalogénés entre le chlore, le brome et l'iode.* Note (*) de MM. **ANDRÉ CHRÉTIEN** et **MAX GRAULIER**, présentée par M. Louis Hackspill.

Mise en évidence de quatre composés trihalogénés formés par substitution progressive du brome au chlore dans le trichlorure d'iode par action de bromure d'hydrogène en solution dans l'acide acétique. Étude sur leur formation par conductimétrie, cryoscopie et spectrophotométrie.

Nous avons fait divers essais en vue de chercher à obtenir des composés ternaires d'halogènes. Des résultats intéressants ont été obtenus à partir du trichlorure d'iode et du bromure d'hydrogène, en solution dans l'acide acétique. Les réactions sont détectées et étudiées par trois méthodes physiques : conductimétrie — cryoscopie — spectrophotométrie.

1. La résistivité d'une solution acétique de trichlorure d'iode varie d'une manière continue par addition d'une solution acétique de bromure d'hydrogène; une suite de minimum et de maximum se manifeste. Chacune de ces particularités correspond à une proportion moléculaire très sensiblement fixe des deux réactifs. La concentration de ICl_3 varie, d'une série de mesures à une autre, de $1{,}75.10^{-2}$ à 5.10^{-2} mole/l; celle de HBr est 1 mole/l; température, de 25 à 50° (*fig.* 1).

Les minimum et les maximum de résistivité correspondent respectivement à l'addition de 0,5, 1, 2, 2,5 et 3 mole HBr pour 1 mole ICl_3. Ils sont corrélatifs d'une mise en liberté de chlorure d'hydrogène qui est manifestée en le précipitant comme chlorure de plomb. Au cours de cette

précipitation, la conductivité reste à peu près fixe tout d'abord, puis elle s'abaisse brusquement pour se fixer à une valeur très différente de celle obtenue sans effectuer cette précipitation.

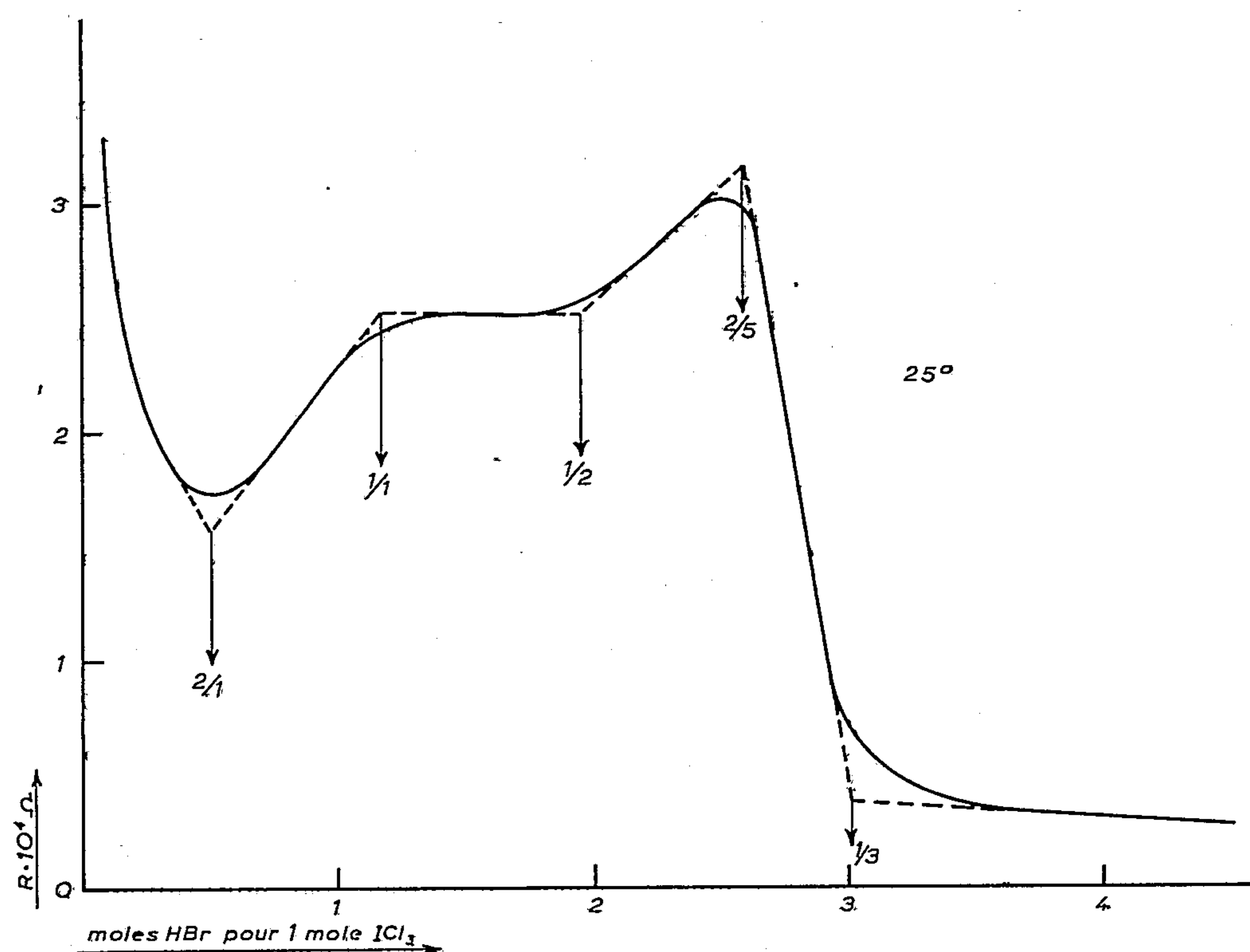
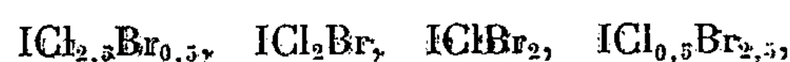


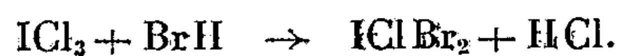
Fig. 1.

Ces faits s'accordent en faveur d'une substitution progressive du chlore par le brome, avec passage par quatre composés trihalogénés :



$$ICl_{2,5}Br_{0,5},\quad ICl_2Br,\quad IClBr_2,\quad ICl_{0,5}Br_{2,5},$$

suivant une réaction totale du type :



$$ICl_3 + BrH \rightarrow IClBr_2 + HCl.$$

2. La cryoscopie des solutions correspondant aux minimum et aux maximum de résistivité confirme ces réactions.

Le poids moléculaire trouvé est égal, en effet, à celui du composé trihalogéné respectif, correction faite pour le chlorure d'hydrogène présent.

La cryoscopie montre, de plus, que ICl_3 est monomère et dissocié complètement. HCl, monomère non dissocié, se distingue de HBr, dimère avec dissociation partielle.

Les composés trihalogénés sont monomères, ou dimères avec disso-

ciation totale dans ce cas, d'après nos résultats. Cependant, la forme dimère ne semble pas acceptable pour ICl_2Br et $IClBr_2$.

3. La spectrophotométrie a déterminé la densité optique des mixtes préparés par mélange de ICl_3 et HBr, à volume total constant, en solution équimoléculaire de 10^{-3} à 4.10^{-3} mole/l; la longueur d'onde va de 3 000 à 5 000 Å.

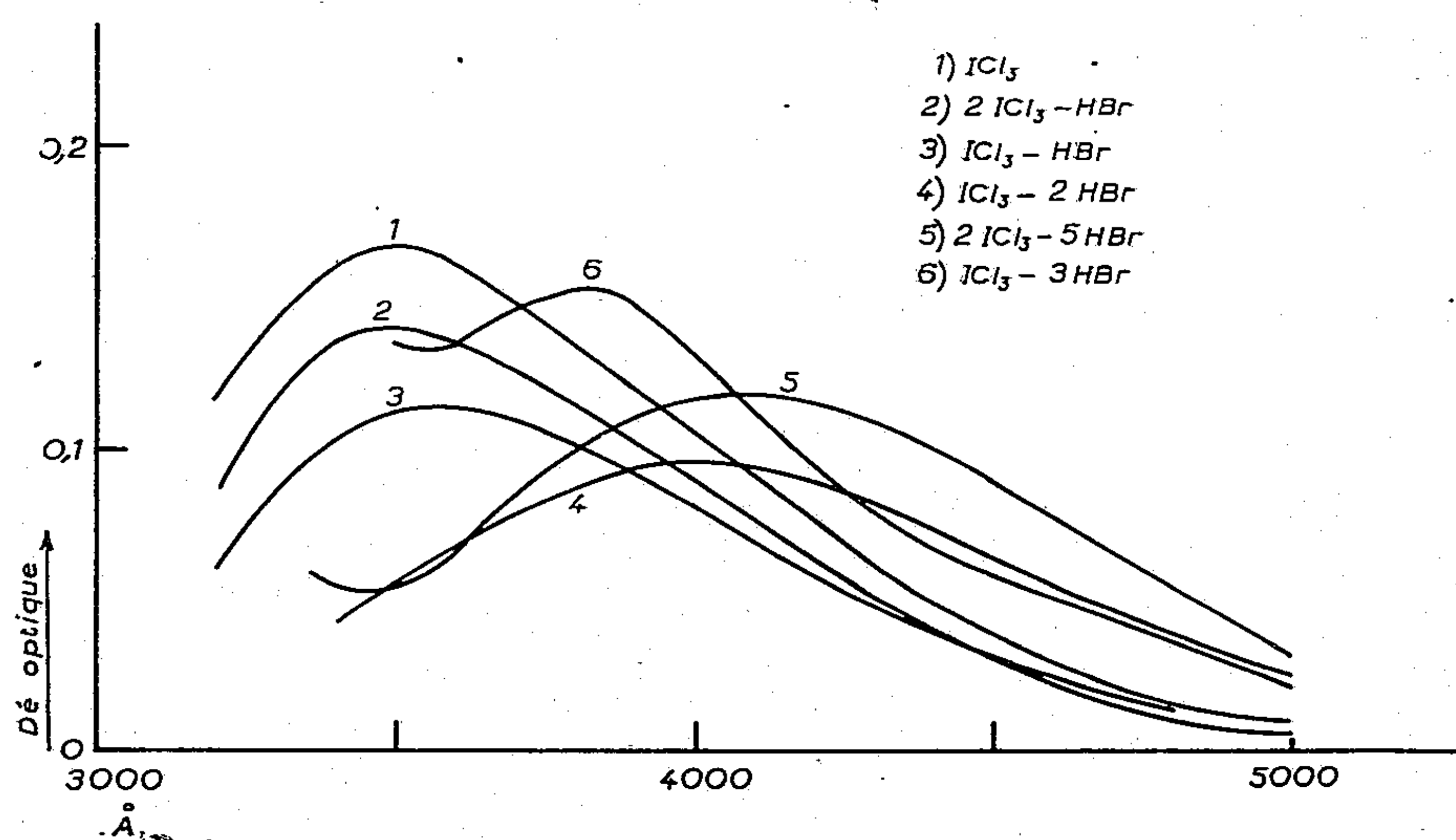


Fig. 2.

Dans les conditions considérées, l'absorption suit la loi de Beer. Les courbes obtenues impliquent des réactions entre ICl_3 et HBr. En effet, les diverses courbes qui traduisent respectivement la variation de la densité optique d'une solution mixte donnée en fonction de la longueur d'onde n'ont pas de point commun (*fig.* 2). De plus, la variation de la densité optique pour une longueur d'onde donnée n'est pas linéaire entre ICl_3 et HBr.

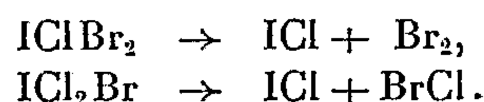
Cependant, pour certaines solutions, l'absorption peut être calculée par additivité, ce qui implique une dissociation des complexes correspondants. Ainsi, les solutions de $IClBr_2$ se comportent comme un mélange de $ICl + Br_2$; de même, les solutions de ICl_2Br ne se distinguent pas du mélange $ICl + BrCl$. Le monochlorure ICl, ainsi détecté, ne préexistait pas dans les solutions; en effet, nos mesures de conductibilité montrent que ICl_3 réagit individuellement sur HBr et non pas comme un mélange $ICl+Cl_2$, qui donnerait Br_2 ou BrCl suivant les proportions des réactifs mis en jeu. Par ailleurs, la formation de BrCl, à partir de Br_2+Cl_2 se manifeste par spectrophotométrie et apparaît totale.

Les phénomènes observés dans ce travail s'interprètent convenablement

comme suit, quand ICl_3 et HBr sont mis en présence comme solutions acétiques :

— réactions par substitution progressive du brome au chlore, avec formation de quatre composés iode-brome-chlore, de stabilité bien différente; le troisième composé $ICl_{1,5}Br_{1,5}$ n'apparaît pas;

— dissociation totale de $IClBr_2$ et ICl_2Br :



$$ICl Br_2 \rightarrow ICl + Br_2,$$
$$ICl_2 Br \rightarrow ICl + BrCl.$$

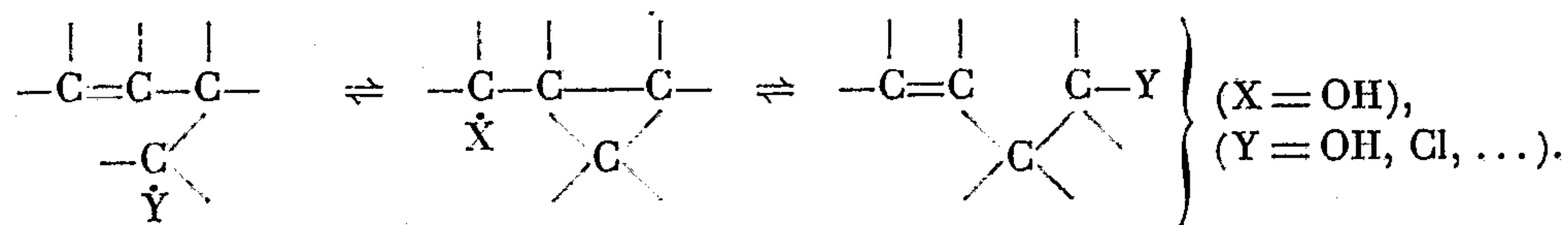
Une vérification de cette dissociation est donnée par la conductivité des solutions après précipitation du chlorure d'hydrogène formé; la conductivité est égale à la somme des conductivités des corps formés par dédoublement du complexe.

(*) Séance du 16 juin 1958.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la transposition homoallylique des benzo-bicyclo-*(0, 1, 4) *heptène-3 ols-2*. Note (*) de MM. **Sylvestre Julia**, **Marc Julia** et **Chanh Huynh**, présentée par M. Marcel Delépine.

Quelques tétralols cyclopropaniques du type (VI) ont été traités en milieu acide. Il est montré que leurs produits de transposition, les carbinols primaires (VII) et secondaires (X) dérivent du dihydronaphtalène et du benzocycloheptadiène respectivement.

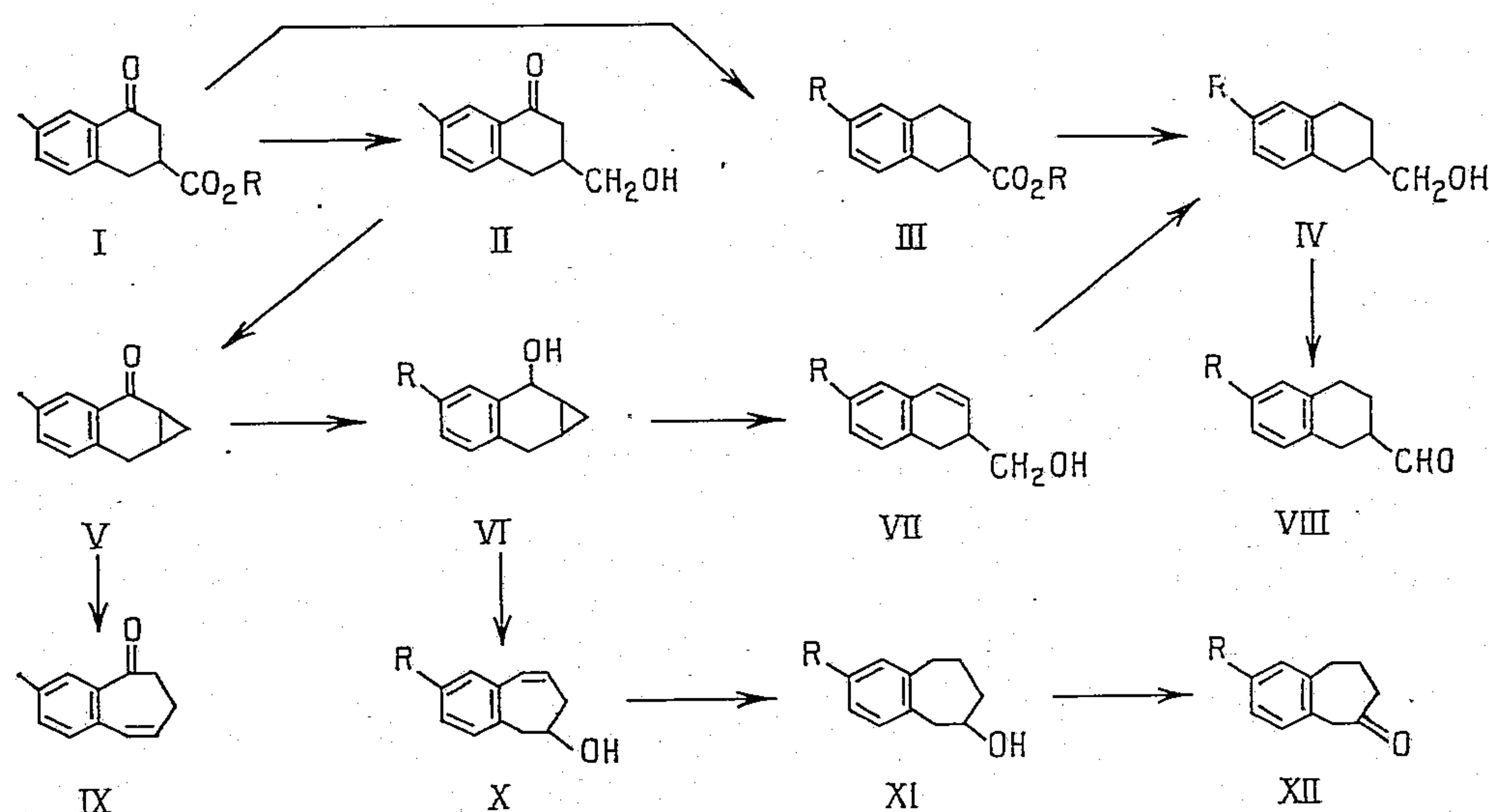
A la suite des transformations cholestérol-*i*. cholestérol ([1]), la transposition dite homoallylique a été étudiée par d'assez nombreux auteurs ([2]). Les carbinols cyclopropaniques conduisent en général à des carbinols oléfiniques ou à leurs dérivés. Si l'un des carbones du cyclopropane est substitué par un groupe éther comme dans le cas des carbinols phénoxy-2 cyclopropaniques, la transposition homoallylique devient alors une préparation récemment décrite d'aldéhydes éthyléniques ([3]).



Le schéma précédent montre que le noyau cyclopropane peut théoriquement s'ouvrir de deux manières différentes selon la nature des substituants carbonés. Les exemples actuellement connus ([2]) ne mettaient pas encore en évidence la possibilité d'ouverture du noyau cyclopropane dans les deux sens, car les divers cas étudiés jusqu'à présent surtout en série aliphatique conduisaient toujours

à un seul produit de coupure. La présente Note montre qu'il est maintenant possible d'obtenir les deux produits (VII) et (X) de la transposition homoallylique des tétralols cyclopropaniques (VI).

Nous avons préparé les benzobicyclo-(o.1.4) heptène-3 ols-2 (VI) selon une méthode antérieurement décrite ([4]). Le cétoester (I, R=C_2H_5) F 48°, est aisément accessible en trois étapes à partir du *p*-xylène ([5]), ([6]). Après cétalisation de la fonction cétone, l'ester est réduit par l'hydrure de lithium aluminium (HLA) en cétol (II), dont le tosylate F 113°, est cyclisé par le méthylate de sodium en tétralone cyclopropanique (V), E_3 140°, n_D^{19} 1,5796; λ_{max} 247 mμ (log ε 4,00) et 295 mμ (log ε 3,22); semicarbazone (SC) F 191°, λ_{max} 277 mμ (log ε 4,20); dinitro-2.4 phénylhydrazone (2.4-DNP) F 269°. La cétone (V) est



isomérisée par l'amylate tertiaire de sodium en méthylbenzocycloheptadiénone (IX), E_2 123°, n_D^{19} 1,5993, λ_{max} 234 mμ (log ε 4,47), 262 mμ (3,74) et 328 mμ (3,39); SC, F 192°, λ_{max} 246 mμ (log ε 4,38) avec palier vers 270 mμ (4,11); 2.4-DNP, F 225°. La cétone (V) est réduite par HLA en tétralol cyclopropanique (VI, R=CH_3), F 99°, $C_{12}H_{14}O$ (trouvé % C 82,9; H 8,2); phényluréthanne (PU) F 162°. Le carbinol (VI, R=H) fond à 85°; PU, F 143°.

Les benzobicyclo-(o.1.4) hepténols (VI) traités par l'acide acétique avec un peu d'acide sulfurique à chaud conduisent après saponification aux carbinols primaires dihydronaphtaléniques (VII, R=H et R=CH_3) avec des rendements de 45 et 35 % respectivement. Les carbinols éthyléniques (VII) sont hydrogénés catalytiquement en carbinols tétraliniques (IV, R=H) PU, F 76°, $C_{18}H_{19}O_2N$ (trouvé %, C 76,7; H 6,7) et (IV, R=CH_3) F 73°, $C_{12}H_{16}O$ (trouvé % C 81,8; H 9,1), PU, F 100°. Ces derniers composés (IV) sont identiques à ceux obtenus à partir des cétoesters (I) par hydrogénolyse catalytique en esters (III) et

réduction à l'aide de HLA. Finalement, les carbinols (IV) sont oxydés par le trioxyde de chrome en aldéhydes (VIII, R=H) SC, F 192° (7); 2.4-DNP, F 178°, et (VIII, $R=CH_3$) 2.4-DNP, F 183°.

			Trouvé %.			Et OH	
			C.	H.	N.	λ_{max} (mμ).	log ε.
[(VII) R=H]	$É_{0,05}$ 95°	–	–	–	–	258	4,00
Phényluréthanne (PU)	F 102°	$C_{18}H_{17}O_2N$	77,3	6,2	–	258	4,04
[(VII) $R=CH_3$]	F 73°	$C_{12}H_{14}O$	82,8	8,2	–	262	3,98
PU	F 116°	$C_{19}H_{19}O_2N$	78,1	6,7	4,8	262	4,10
PU de [(X) R=H]	F 77°	$C_{18}H_{17}O_2N$	77,5	6,1	5,2	238	4,50
[(X) $R=CH_3$]	F 58°	$C_{12}C_{14}O$	82,5	8,0	–	252	4,10
PU	F 134°	$C_{19}H_{19}O_2N$	77,8	6,6	4,8	238	4,46

En traitant une solution éthérée des benzobicycloheptènols (VI) par l'acide sulfurique dilué à température ordinaire, on obtient un mélange de carbinols qui sont séparés par chromatographie sur alumine. Dans le cas de [(VI) R=H], on élue d'abord le benzocycloheptadiénol [(X) R=H] avec un rendement de 40 %; puis le carbinol primaire [(VII) R=H] (Rdt 12 %). Traité de la même manière, le carbinol cyclopropanique [(VI) $R=CH_3$] conduit à un mélange dans lequel le méthylbenzocycloheptadiénol [(X) $R=CH_3$] prédomine dans des proportions similaires. La constitution du benzocycloheptadiénol [(X), R=H] est vérifiée par hydrogénation catalytique en benzocycloheptènol [(XI) R=H], F 69°; PU, F 130°; $C_{18}H_{19}O_2N$ (trouvé %, C 77,0; H 6,7; N 5,1). Ces derniers corps sont identiques à ceux obtenus récemment selon des méthodes différentes par les groupes de R. Huisgen et K. Schofield (8). Le carbinol éthylénique [(X) $R=CH_3$] est aussi hydrogéné en benzocycloheptènol [(XI), $R=CH_3$], F 57°; PU, F 153°, $C_{19}H_{21}O_2N$ (trouvé %, C 77,4; H 6,9; N 4,8). Les benzocycloheptènols (XI) sont enfin oxydés par le trioxyde de chrome en cétones correspondantes [(XII) R=H], 2.4-DNP, F 168° (9) et [(XII) $R=CH_3$], 2.4-DNP, F 194°.

Les méthodes précédentes de transposition acide rendent maintenant les alcools β, γ-éthyléniques des types VII ou X relativement accessibles. D'autres catalyseurs acides sont maintenant à l'étude ainsi que les propriétés d'autres benzobicyclo-(0, 1, 4) hepténols substitués, afin d'obtenir quelques précisions sur l'orientation du groupement hydroxyle par rapport au cyclopropane.

(*) Séance du 16 juin 1958.

(1) Dont on trouve un historique détaillé dans L. F. et M. Fieser, *Natural products related to phenanthrene*, p. 256, Reinhold Publishing Corporation, New-York, 1949.

(2) Par exemple T. A. Favorskaya, *J. Gen. Chem.* (*U. S. R. R.*), 11, 1941, p. 1246; *Chem. Abstr.*, 39, 1945, p. 4047; H. M. Walborsky et F. M. Hornyak, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 6396; W. J. Close, *ibid.*, 79, 1957, p. 1455.

(3) M. Julia et G. Tchernoff, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1246.

([4]) S. JULIA, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 882; S. JULIA et Y. BONNET, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 1340 et 1347.

([5]) H. SHECHTER et H. C. BARKER, *J. Org. Chem.*, 21, 1956, p. 1473.

([6]) R. D. HAWORTH, B. JONES et Y. M. WAY, *J. Chem. Soc.*, 1943, p. 10.

([7]) M. G. J. BEETS et H. VAN ESSEN, *Rec. Trav. Chim. P. B.*, 70, 1952, p. 343.

([8]) Qui nous en avaient envoyé les échantillons; R. HUISGEN et G. SEIDL, *Angew. Chem.*, 69, 1957, p. 357; T. A. CRABB et K. SCHOFIELD, *Chem. and Ind.*, 1958, p. 102.

([9]) G. A. PAGE et D. S. TARBELL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 2053.

(*École Nationale Supérieure de Chimie*, 11, *rue Pierre-Curie*, *Paris*, 5e.)

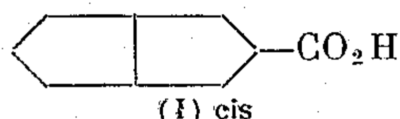
CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréochimie des carboxy-3 et amino-3 cis-bicyclo-*[3.3.0] *octanes*. Note (*) de MM. **ROBERT GRANGER, PIERRE F. G. NAU** et Mme **JOSETTE NAU**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les deux acides cis-bicyclo-[3.3.0] octane-carboxyliques-3 et les deux cis-bicyclo-[3.3.0] octylamines-3 cis et trans ont été obtenus; l'acide et l'amine de même configuration ont été reliés par la réaction de Schmidt.

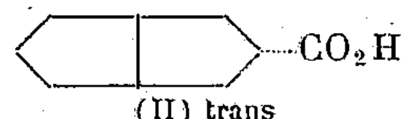
Dans une précédente Note ([1]), nous avions fait connaître la stéréochimie des carboxy-2 et amino-2 cis-bicyclo-[3.3.0] octanes. Des recherches analogues nous permettent d'établir celle des acides et des amines dérivés de la position 3 du cis-bicyclo-[3.3.0] octane.

Ces nouveaux composés ont été obtenus à partir de la cis-bicyclo-[3.3.0] octanone-3, préparée selon la méthode de R. P. Linstead et E. M. Meade ([2]), en tenant compte des améliorations apportées à divers stades de la synthèse ([3]).

1. *Carboxy-3 bicyclo-*[3.3.0] *octanes*. — Les deux acides stéréoisomères répondent aux formules (I) et (II) :



(I) cis



(II) trans

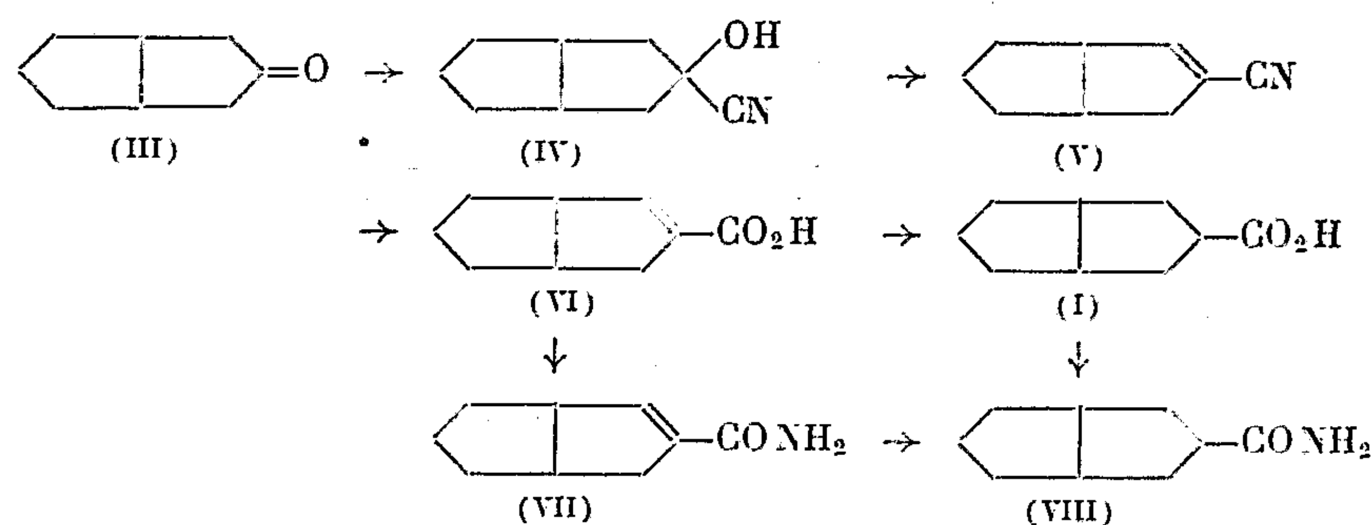
1° *Acide cis* (I). — L'action de l'acide cyanhydrique sur la bicyclo-[3.3.0] octanone-3 (III) conduit à un mélange de cyano-3 bicyclooctanols-3 (IV) (F 57-58°; $É_2$ 118°; Rdt 97 %), qui est déshydraté par le chlorure de thionyle-pyridine en cyano-3 bicyclooctène-2 (V), ($É_{13}$ 110°; $d_{20,3}^{20,3}$ 1,008; $n_D^{20,5}$ 1,4991; Rdt 95 %). Celui-ci est hydraté par chauffage avec une solution de potasse en acide bicyclooctène-2 carboxylique-3 (VI) (F 74-76°; Rdt 93 %) dont l'amide (VII) fond à 102°.

Par hydrogénation au platine d'Adams de cet acide éthylénique, n'apparaît que l'acide cis (I) (F 50-53°; $É_1$ 110°).

Le chlorure d'acide, préparé par action du chlorure de thionyle à froid, traité par l'ammoniaque ou l'aniline donne l'amide cis (VIII) F 153° et l'anilide cis, F 164°.

L'amide cis (VIII) est également obtenu par hydrogénation au platine

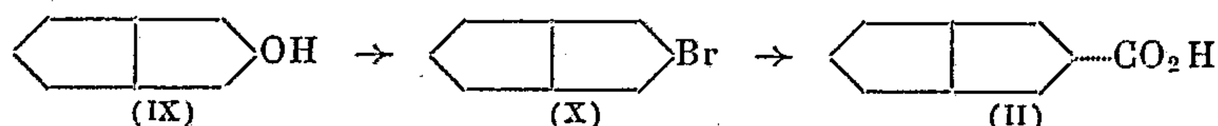
d'Adams de l'amide éthylénique (VII). Dans ce cas encore, la réaction est stéréospécifique.



Par ailleurs, nous avons constaté que le nitrile-alcool (IV), qui est un mélange de deux stéréoisomères puisqu'il engendre par hydrogénation deux aminométhyl-3 bicyclooctanols-3 ([4]), ne conduit, par hydrolyse chlorhydrique, qu'à un seul acide bicyclo-[3.3.0] octanol-3 carboxylique-3 (F 93°; Rdt 93 %).

2° *Acide trans* (II). — *a.* Le bicyclooctanol-3 (IX), provenant de l'hydrogénation au nickel Raney de la cétone (III), traité par le tribromure de phosphore, donne le bromo-3 cis-bicyclooctane (X) ($É_{20}$ 95-97°; d_{20}^{20} 1,282; $n_D^{20,5}$ 1,5084).

Le magnésien correspondant fixe l'anhydride carbonique; l'acide qui en résulte est constitué essentiellement par l'isomère trans :



Bien que le rendement soit faible (29 à 37 %), cette réaction différencie le bromo-3 bicyclooctane du bromo-2 bicyclooctane qui ne nous avait pas permis d'atteindre l'acide ([1]).

L'amide trans F 135-136° et l'anilide trans F 155° ont été formés à partir du chlorure d'acide préparé à froid par action du chlorure de thionyle. Plusieurs cristallisations ont été nécessaires pour les obtenir à l'état de pureté. Néanmoins, les isomères cis n'ont pu être isolés au cours de ces fractionnements répétés.

b. L'acide trans résulte également de l'épimérisation de l'acide cis, d'après les deux procédés suivants :

α. Le bicyclo-octanecarboxylate-3 de méthyle cis, préparé par action du diazométhane sur l'acide cis (I), est chauffé 8 h sous reflux avec une solution de méthoxyde de sodium à 10 %. Après saponification, on obtient le mélange des acides cis et trans, F 25-30°, renfermant surtout ce dernier.

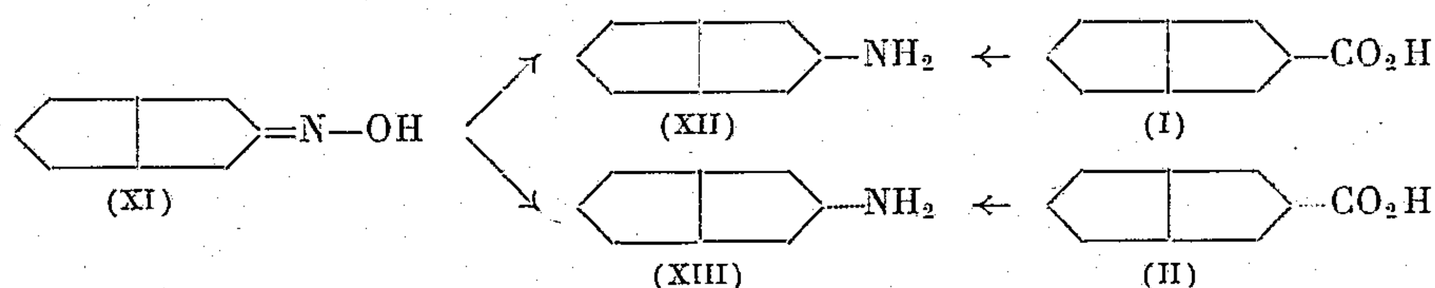
Par cristallisation fractionnée de l'amide formé à froid, on sépare l'amide trans, F 136°, à côté d'une petite quantité d'amide cis, F 153°. De même, l'anilide trans, F 155°, a été isolé du mélange.

β. L'épimérisation a également été effectuée par chauffage prolongé à

l'ébullition de l'acide cis avec le chlorure de thionyle, suivi de la distillation du chlorure d'acide. Toutefois, l'inversion de configuration est moins importante; en effet, le chlorure d'acide engendre un amide, F 149°, constitué en majeure partie par l'isomère cis, F 153°; l'isomère trans, F 136° n'est décelé qu'en très faible quantité en queue de cristallisation.

2. *Amino-3 bicyclo-*[3.3.0] *octanes.* — Le mélange des deux isomères cis et trans ($É_{13}$ 75-77°; $n_D^{21,5}$ 1,4837) résulte de l'hydrogénation au nickel Raney de la bicyclo-[3.3.0] octanone-oxime-3 (XI), F 47°, $É_2$ 102-103°; l'isomère cis (XII) (dér. benzoylé F 157°) est plus abondant que le trans (XIII) (dér. benzoylé F 124°).

Grâce à la réaction de Schmidt, qui maintient la configuration, l'amine cis (XII) est reliée à l'acide cis (I) (amide F 153°) et l'amine trans (XIII) à l'acide trans (II) (amide F 136°).



En conclusion, l'acide et l'amine angulaires ayant été décrits ([5]), les cinq acides et les cinq amines cis-bicyclooctaniques sont désormais connus.

(*) Séance du 16 juin 1958.

([1]) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2315.

([2]) *J. Chem. Soc.*, 1934, p. 935.

([3]) J. W. Barrett et R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 436; J. D. Roberts et W. F. Gorham, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2278; S. Dev, *J. Indian Chem. Soc.*, 30, 1953, p. 815.

([4]) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 176.

([5]) A. C. Cope et E. S. Graham, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 4702; A. C. Cope, E. S. Graham et D. J. Marshall, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 6159.

(Laboratoire de Chimie organique, Faculté de Pharmacie, Montpellier.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydrogénation duplicative de l'α-butynal.*

Note (*) de M. **Marc Henri Durand**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'α-butynal $CH_3C\equiv C.CHO$, hydrogéné chimiquement, en milieu acide donne le glycol diacétylénique de duplication, l'octadiyne-2.6 diol-4.5 $C_8H_{10}O_2$.

L'hydrogénation de l'α-butynal par l'hydrogène naissant (zinc et acide acétique) a déjà été essayée en partant de son acétal diéthylique ([1]), mais le glycol n'a pu être obtenu parce que l'acétal résiste à l'hydrolyse dans les conditions de la réaction de réduction.

L'acétal diéthylique du butynal a été préparé par condensation du dérivé magnésien du propyne avec l'orthoformiate d'éthyle ([2]). L'acétal a été hydrolysé par une solution aqueuse d'acide oxalique sous azote, en présence d'hydroquinone, à 70° environ et en agitant vivement pendant plusieurs heures. Sans chercher à extraire le butynal du mélange obtenu, on a ajouté un excès de poudre de zinc et en maintenant la température vers — 10°, on a laissé tomber goutte à goutte l'acide acétique, une agitation vigoureuse étant maintenue une dizaine d'heures. Après filtration, neutralisation et extraction à l'éther, on a séché sur carbonate de potassium et distillé. On a obtenu :

1° du butyne-2 ol-1 $CH_3.C\equiv C.CH_2OH$ ([3]), ([4]) identifié par ses constantes. Rdt 3 à 5 % ;

2° un peu de diéthoxy-1.1 butyne-2 $CH_3.C\equiv C.CH(OC_2H_5)_2$ non attaqué $É_{14}$ 60-61°; n_D^{16} 1,427; d_4^{16} 0,904; Rdt 10 %. Il est remarquable qu'il reste autant d'acétal malgré le traitement d'hydrolyse à chaud, suivi du long séjour en milieu acide à froid;

3° un liquide visqueux, très faiblement coloré en jaune, $E_{0,1}$ 80° environ avec un rendement de l'ordre de 10 %. Ce liquide paraît être constitué principalement par le glycol de duplication, l'octadiyne-2.6 diol-4.5 sous forme racémique, comme le montre l'obtention d'une bis-phényluréthanne nettement caractérisée (*voir* plus loin) mais les constantes mesurées et les résultats d'analyse montrent qu'il n'est pas pur et nous n'avons pas réussi jusqu'ici à le purifier davantage;

4° du liquide visqueux restant dans le ballon se sépare lentement un solide qui après plusieurs recristallisations dans des mélanges éther-éther de pétrole fond à 116°. C'est la forme inactive par compensation (forme méso) du glycol de duplication comme le montre l'étude ci-après. Rdt 10 % environ.

Analyse : calculé %, C 69,54; H 7,29; trouvé %, C 69,25; H 7,23.

L'étude du spectre infrarouge, due à L. Henry, au laboratoire de M. Barchewitz, a mis en évidence la fonction oxhydrile (une bande vers 3200 cm^{-1}) et la fonction acétylénique disubstituée (trois bandes à 2230, 2240 et 2280 cm^{-1}). Au lieu de deux fréquences observées généralement pour les composés acétyléniques disubstitués, il y en a trois. On remarque également deux bandes à 1140 et 1150 cm^{-1} dont l'écartement est le même que celui de deux des bandes acétyléniques. Ceci montre que les bandes multiples observées dans la région de 2200 cm^{-1} sont dues à une résonance du type Fermi. Dans le cas du diphényl-1.6 hexadiyne-1.5 diol-3.4 ([5]) on n'observe qu'une seule bande dans la région acétylénique à 2050 cm^{-1} et il n'y a pas de bande dans la région 1150 cm^{-1} dont l'intensité soit comparable à celle observée pour l'octadiyne diol.

Pour établir la structure du glycol forme méso, qu'on a bien pur, on fait une hydrogénation catalytique avec le nickel de Raney, à la température ordinaire et sous la pression atmosphérique. On obtient avec un rendement

presque quantitatif l'octanediol méso $C_3H_7.CHOH.CHOH.C_3H_7$ caractérisé par son point de fusion 123° [6]. Cette opération constitue en même temps un dosage approximatif des deux triples liaisons. Pour un volume calculé d'hydrogène à fixer de 580 ml, en tenant compte de toutes les corrections, on fixe 560 ml.

La semi-hydrogénation du glycol a été tentée avec le nickel de Raney, mais le liquide sirupeux obtenu n'a pas cristallisé. En reprenant la même opération avec le palladium de Lindlar [8], on a pu faire cristalliser au bout de quelques jours, un solide blanc F 47° (pour 48°). C'est donc la forme méso du dipropénylglycol isolée bar J. Wiemann [7].

Pour caractériser les glycols diacétyléniques méso et racémique, les dérivés cristallisés suivants ont été préparés :

1° Le di-ester benzoïque du glycol méso s'obtient facilement par action du chlorure de benzoyle en présence de pyridine. Il fond à 119°-120° après recristallisation dans l'alcool.

Analyse : calculé %, C 76,28; H 5,23; trouvé %, C 76,07; H 5,41.

Le di-ester benzoïque du glycol racémique n'a pas cristallisé.

2° Les bis-phényluréthannes des deux formes se font en chauffant une semaine le glycol et l'isocyanate de phényle dans l'éther absolu. Elles sont recristallisées dans l'alcool. Il est surprenant de constater que le dérivé du glycol méso fond plus bas, à 166°, que celui du glycol racémique : 187°.

Analyse : formule brute $C_{22}H_{20}O_4N_2$:

C %, calculé : 70,20; trouvé : méso 70,22; racém. 69,92.

H %, calculé : 5,35; trouvé : méso 5,41; racém. 5,46.

N %, calculé : 7,44; trouvé : méso 7,53; racém. 7,62.

Les résultats de l'étude sur l'hydrogénation chimique de l'α-butynal joints à ceux obtenus avec l'aldéhyde phénylpropargylique [5] $C_6H_5.C{\equiv}C.CHO$ et avec l'α-hexynal, l'α-heptynal et l'α-octynal [9] montrent que les aldéhydes α-acétyléniques se comportent au cours de l'hydrogénation chimique en milieu acide comme les aldéhydes α-éthyléniques et les aldéhydes aromatiques juxtanucléaires. Il se forme très peu d'alcool α-acétylénique et le glycol diacétylénique de duplication s'obtient avec des rendements de l'ordre de 30 %, généralement sous les deux formes diastéréoisomères sauf dans le cas de l'aldéhyde phénylpropargylique où l'on n'obtient que la forme méso.

(*) Séance du 16 juin 1958.

(1) M. Chapron, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1951.

(2) P. L. Viguier, *Ann. Chim.*, 28, 1913, p. 433.

(3) M. Yvon, *Comptes rendus*, 180, 1925, p. 748.

(4) Lewis F. Hatch et V. Chiola, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, p. 361.

(5) M. H. Durand, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1562.

(6) L. Bouveault et R. Locquin, *Bull. Soc. Chim.*, 35, 1906, p. 646.

(7) J. Wiemann, *Comptes rendus*, 197, 1933, p. 1654.

([8]) H. Lindlar, *Helv. Chem. Acta*, 35, 1952, p. 446.
([9]) L. Piaux et M. H. Durand, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1774.

(*Laboratoire de Chimie III, P. C. B., 12, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Colorants azoïques dérivés du nitro-5 diméthyl-1.2 benzimidazole.* Note (*) de Mlle **Marie-Thérèse Le Bris** et M. **Henri Wahl**, présentée par M. Marcel Delépine.

On décrit la préparation, par différentes méthodes, de colorants mono et disazoïques, dérivés du nitrodiméthylbenzimidazole et des sels de nitrotriméthylbenzimidazolium.

Poursuivant l'étude de la copulation des diazoïques sur les groupes méthyles réactifs accolés aux divers hétérocycles, il était important d'éclaircir les divergences entre les résultats obtenus par Poray-Kochitz et Mouravich ([1]), dans la série du nitro-5 méthyl-2 benzimidazole, et les nôtres.

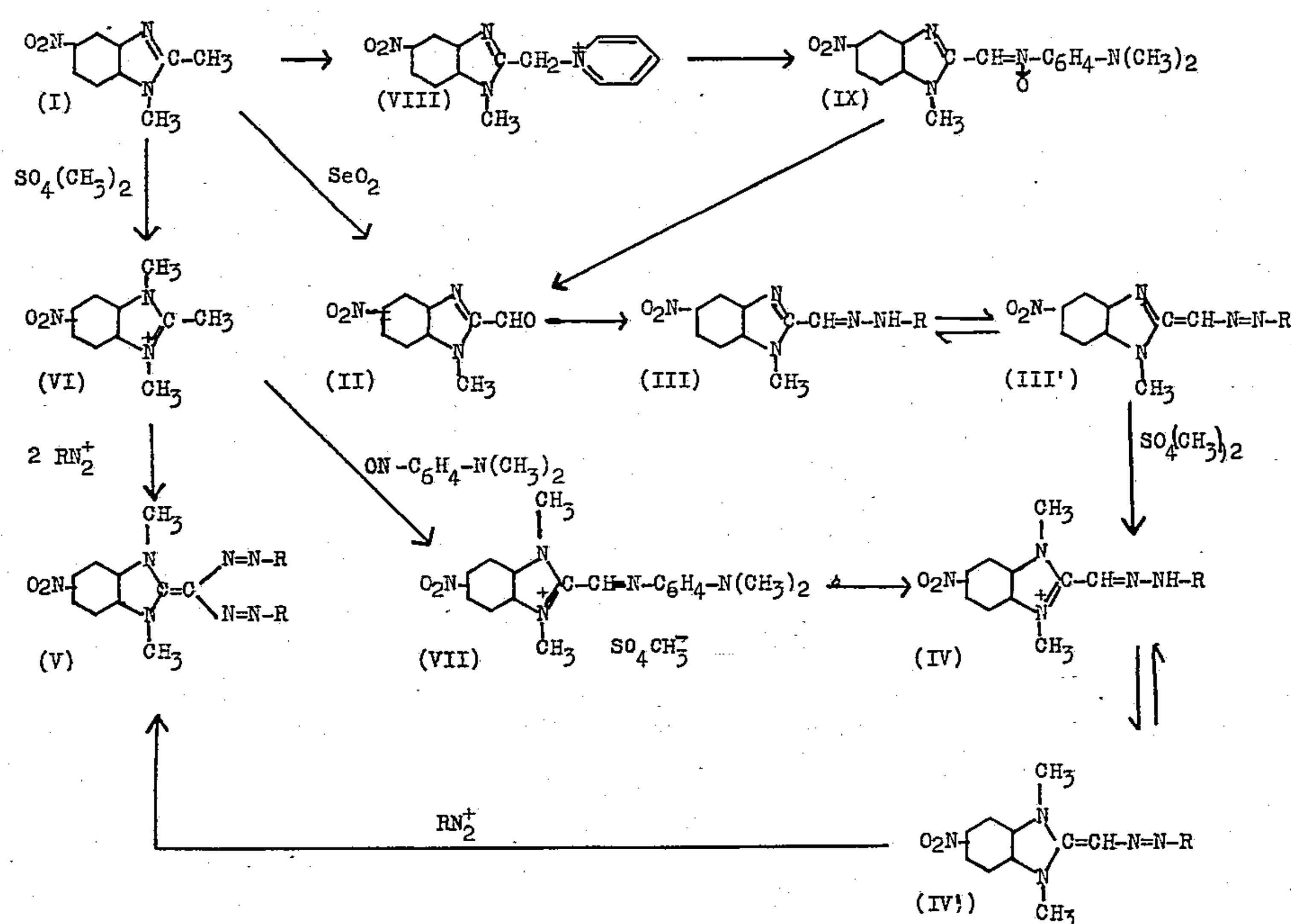
De même que dans les autres séries ([2]), les colorants monoazoïques ne pouvant facilement être isolés à l'état pur par copulation, nous avons eu recours à des procédés indirects, qui permettent d'affirmer sans ambiguïté la structure des produits, et qui montrent la tautomérie des monoazoïques avec les hydrazones correspondantes.

Le nitro-5 diméthyl-1.2 benzimidazole (I), préparé à l'état pur par cyclisation de la nitro-4 N_1-méthyl *o*-phénylènediamine ([3]), fournit, sous l'action de l'anhydride sélénieux, au sein du toluène bouillant, un rendement de 93 % en nitro-5 méthyl-1 benzimidazole aldéhyde-2 (II), non décrit jusqu'ici : bâtonnets incolores (benzène) F 188°,5 [formule brute : $C_9H_7O_3N_3$; P. M. 205. Analyse : calculé %, N 20,49 ; C 52,68 ; H 3,41 ; trouvé %, N 20,87 ; C 52,60 ; H 3,88]. Il a été caractérisé par son oxime : tablettes ocres (diméthylformamide/eau) F 251° [$C_9H_8O_3N_4$; P. M. 220 ; Calculé %, N 25,45 ; C 49,09 ; H 3,64 ; trouvé %, N 25,29 ; C 48,70 ; H 3,96].

Les arylhydrazines réagissent sur cet aldéhyde en donnant naissance aux hydrazones (III), tautomères des monoazoïques (III'); on a ainsi préparé la phénylhydrazone ou phénylazo-méthylène-2 méthyl-1 nitro-5 benzimidazole (III', $R=C_6H_5$) : aiguilles jaunes (acide acétique) F 267°,5 ; [$C_{15}H_{13}O_2N_5$; P. M. 295 ; calculé %, C 61,02 ; H 4,41 ; trouvé %, C 60,84 ; H 5,09]; λ_m (butanol) 390 mμ; ε_m 2,925.10⁴ et le *p*-nitrophénylhydrazone ou *p*-nitrophénylazométhy-lène-2 méthyl-1 nitro-5 benzimidazole (III', $R=C_6H_4NO_2$) bâtonnets jaune orangé (diméthylformamide ou pyridine) F 293-295° [$C_{15}H_{12}O_4N_6$;P. M. 340 ; calculé %, N 24,71 ; C 52,94 ; H 3,53 ; trouvé %, N 24,60 ; C 52,77 ; H 3,45]; λ_m (butanol) 398 mμ; ε 5,43.10⁴.

On aboutit au même aldéhyde, en suivant la méthode de Ried ([4]), qui

consiste à préparer d'abord un sel de N-(méthylène-2 méthyl-1 nitro-5 benzimidazole) pyridinium (VIII), en condensant le nitro-5 diméthylbenzimidazole avec la pyridine en présence d'iode; ce sel, sous l'action oxydante d'un excès de nitrosodiméthylaniline, conduit à la *p*-diméthylaminophénylnitrone du méthyl-1 nitro-5 benzimidazole aldéhyde-2 (IX) : tablettes rectangulaires rouge orangé (diméthylformamide) F 234°. [$C_{17}H_{17}O_3N_5$; P. M. 339; calculé %, N 20,64; C 60,19; H 5,01; trouvé %, N 20,64; C 59,96; H 5,08]. Cette nitrone libère l'aldéhyde par hydrolyse.



Les monoazoïques ci-dessus sont facilement alcoylés par chauffage avec le sulfate ou l'iodure de méthyle et conduisent respectivement, après alcalinisation, à :

— la phénylazométhylène-2 diméthyl-1.3 nitro-5 benzimidazoline (IV′, $R=C_6H_5$) : bâtonnets bruns à reflets violacés (pyridine aqueuse) F 270°. $C_{16}H_{15}O_2N_5$; P. M. 309; calculé %, N 22,65; C 62,14; H 4,85; trouvé %, N 22,56; C 62,12; H 4,40]; λ_m (pyridine) 428 et 495 mμ; ε respectivement 2,21 et $2,54.10^4$;

— la *p*-nitrophénylazométhylène-2 diméthyl-1.3 nitro-5 benzimidazoline (IV′, $R=C_6H_4NO_2$) : aiguilles vert foncé à reflets métalliques (pyridine) F 293°. [$C_{16}H_{14}O_4N_6$; P. M. 354; calculé %, N 23,73; trouvé %, N 23,77] λ_m (pyridine) 565 mμ; ε $6,75.10^4$.

Ces composés alcoylés peuvent être également obtenus directement à partir des sels de benzimidazolium (VI), par l'intermédiaire de l'azométhine (VII),

ou méthylsulfate de *p*-diméthylaminoanile de nitro-5 diméthyl-1.3 méthylal-2 benzimidazolium : bâtonnets vert foncé (méthanol) F 255° [$C_{19}H_{23}O_6N_5S$; P. M. 449; calculé %, N 15,59; C 50,08; H 5,12; trouvé %, N 15,75; C 50,02; H 6,58]; λ_m (éthanol) 520 mμ; ε 3,50.10⁴. Nous nous sommes assurés, par la comparaison des points de fusion et des spectres d'absorption, de l'identité des produits obtenus par l'une ou l'autre de ces voies.

La *p*-nitrophénylhydrazone précédente (IV, $R=C_6H_4NO_2$), est d'autre part, capable de réagir avec le diazoïque de la *p*-nitraniline, pour donner un composé disazoïque, qui s'est révélé identique au produit de copulation directe du même diazoïque sur les sels de nitro-triméthylbenzimidazolium; ce colorant constitue la bis (*p*-nitrophénylazo) méthylène-2 diméthyl-1.3 nitro-5 benzimidazoline (V, $R=C_6H_4NO_2$) : tablettes vert foncé à reflets mordorés (pyridine aqueuse) F 250° [$C_{22}H_{17}O_6N_9$; P. M. 503; calculé %, N 25,05; trouvé %, N 25,20]. λ_m (pyridine) 574 mμ; ε 6,61.10⁴.

De plus, on a préparé par double copulation directe sur le même sel (VI) :

— la bis-(*p* méthoxyphénylazo) méthylène-2 diméthyl-1.3 nitro-5 benzimidazoline (V, $R = C_6H_4OCH_3$) tablettes vert foncé à reflets acier (nitrométhane) F 264° [$C_{24}H_{23}O_4N_7$; P. M. 473; calculé %, N 20,72; trouvé %, N 20,90]; λ_m(dioxanne) 482 mμ; ε 2,40.10⁴.

Ainsi, le nitrodiméthylbenzimidazole, se comporte exactement comme le méthyl-2 benzothiazole, le méthyl-2 benzosélénazole et leur dérivés. L'interprétation donnée par Poray-Kochitz et Mouravich, à savoir qu'il se forme dans cette série des monoazoïques désalcoylés, est erronée; le produit décrit par ces auteurs paraît bien identique au disazoïque ci-dessus (V, $R = C_6H_4NO_2$). Le seul dosage d'azote, effectué par Poray-Kochitz et Mouravich, ne permet pas de conclusion valable (N % calculé : monoazoïque alcoylé 23,73; monoazoïque désalcoylé 24,71; disazoïque 25,05; trouvé par Poray-Kochitz 24,8-24,91). La persistance du groupe alcoyle lié à l'azote est d'ailleurs confirmée par le dosage des groupes méthylimides, qui nous a donné : 1,88, au lieu de 1 théorique pour le produit désalcoylé et 2 pour le produit alcoylé.

(*) Séance du 16 juin 1958.

(1) *J. Gen. Chem. Soc. U. R. S. S.*, 23, 1953, p. 835; H. Wahl, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1956, p. 321.

(2) Le Bris et Wahl, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2058.

(3) Fries, *Lieb. Ann.*, 454, 1927, p. 219.

(4) Ried et Bender, *Ber. deutsch. chem. Gesell.*, 89, 1956, p. 1893; Ried et Gross; *ibid.*, 90, 1957, p. 2646.

(*École Nationale Supérieure des Industries Chimiques, Nancy.*)

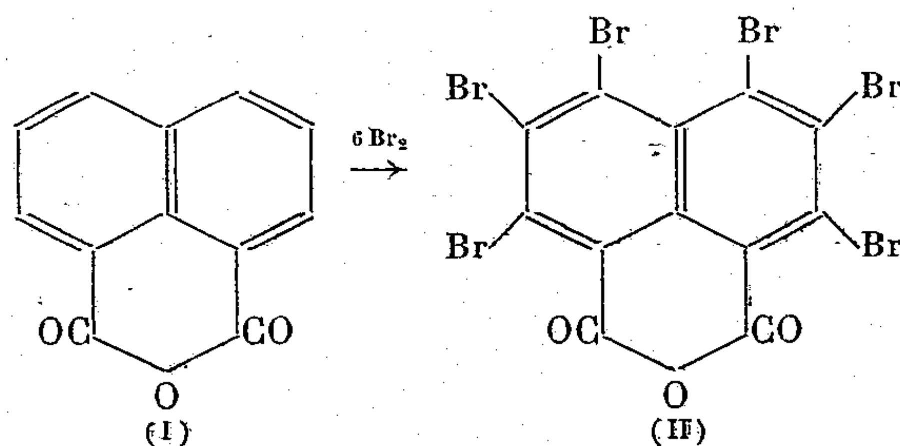
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'anhydride hexabromonaphtalique et ses propriétés complexantes,* Note de MM. **N. P. Buu-Hoï** et **Pierre Jacquignon**, présentée par M. Marcel Delépine.

Il est montré que l'action du brome sur l'anhydride naphtalique, au sein de l'oléum sulfurique à chaud, conduit à l'anhydride hexabromonaphtalique; d'autre part, ce dernier corps constitue un excellent « accepteur » d'électrons, et fournit, avec de nombreux composés polycycliques aromatiques ou hétérocycliques, des combinaisons moléculaires fortement colorées.

On sait que les anhydrides phtaliques tétrahalogénés sont des « accepteurs » d'électrons très actifs, et, de ce fait, ils fournissent facilement avec les « donneurs » d'électrons que sont les hydrocarbures aromatiques et leurs analogues hétérocycliques, des combinaisons d'addition colorées ([1]). Et, dans plusieurs Mémoires antérieurs ([2]), nous avons pu montrer le parti qu'on peut tirer de ces propriétés pour l'utilisation des anhydrides phtaliques tétrahalogénés pour la caractérisation et la séparation analytiques de composés polycycliques variés. Au cours de ces recherches, nous avions pu observer que ces anhydrides sont plus intéressants, de ce point de vue, que leurs analogues moins halogénés (par exemple les anhydrides phtaliques mono- ou dihalogénés); il apparaît ainsi que les propriétés complexantes des anhydrides d'acides sont une fonction croissante du nombre des atomes d'halogènes contenus dans la molécule de ces « accepteurs » d'électrons.

Ces considérations nous ont amenés à prévoir que des anhydrides de diacides encore plus fortement halogénés que les anhydrides tétrachloro- et tétrabromophtaliques pourraient être des « accepteurs » d'électrons encore plus actifs que ces derniers corps. Afin de soumettre cette prévision à l'épreuve de l'expérience, nous avons préparé et étudié l'anhydride hexabromonaphtalique (II). Nous avons constaté que ce composé peut être préparé assez aisément en faisant réagir un excès de brome sur l'anhydride naphtalique (I) au sein de l'oléum sulfurique, et à chaud. La méthode utilisée est la suivante :

On dissout 20 g d'anhydride naphtalique dans 187 g d'oléum à 65 %, et l'on ajoute, par petites portions, 97 g de brome; on chauffe ensuite 3 h vers 180°, puis vers 200° pendant 30 mn, et, après complet refroidissement, on verse avec précaution sur de la glace pilée. Le précipité obtenu est essoré, lavé à l'eau, et recristallisé deux fois dans l'acide acétique;



l'*anhydride hexabromonaphalique* ainsi obtenu se présente sous la forme de microcristaux presque incolores, F 267° (décomp. > 255°), très peu solubles dans les solvants usuels ($C_{12}O_3Br_6$, calculé %, C 21,4 et H 0,0; trouvé %, C 21,7 et H 0,0).

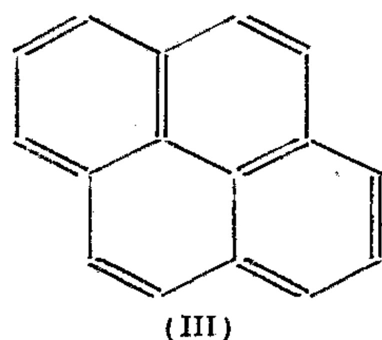
Conformément à notre attente, l'anhydride hexabromonaphtalique se comporte comme un excellent « accepteur » d'électrons, et fournit avec de nombreux hydrocarbures aromatiques des complexes très fortement colorés, de type 1 : 1. Voici les propriétés de quelques-uns de ces complexes, préparés, comme d'ordinaire, en milieu acide acétique :

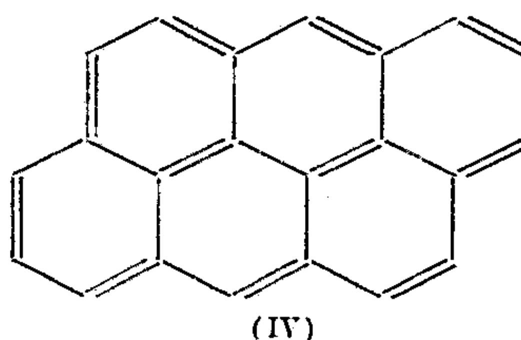
1° *Complexe avec le pyrène* (III) : superbes aiguilles allongées, rouge vif, brillantes, se dissociant partiellement vers 149-150°, point de fusion du pyrène ($C_{28}H_{10}O_3Br_6$, calculé %, C 38,4 et H 1,1; trouvé %, C 38,1 et H 1,3);

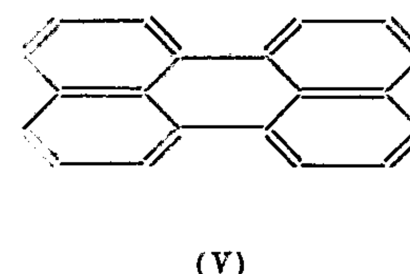
2° *Complexe avec l'éthyl-3 pyrène* : paillettes brillantes, rouge vif, fondant vers 101° sans dissociation ($C_{30}H_{14}O_3Br_6$, calculé %, C 39,9 et H 1,6; trouvé %, C 39,8 et H 1,8);

3° *Complexe avec l'anthanthrène* (IV) : fines aiguilles brillantes, vert foncé, F 207° ($C_{34}H_{12}O_3Br_6$, calculé %, C 43,0 et H 1,3; trouvé %, C 42,8 et H 1,3);

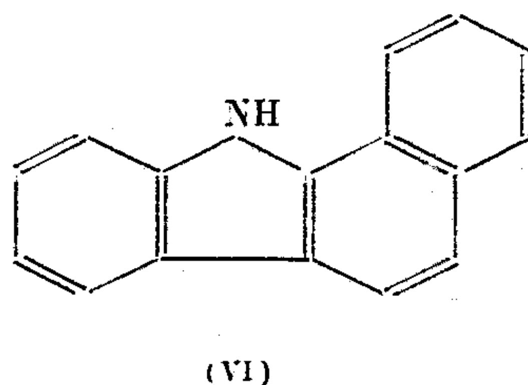
4° *Complexe avec le pérylène* (V) : aiguilles brillantes, vert très foncé, F 219°, très stable vis-à-vis des solvants dissociants.


(III)

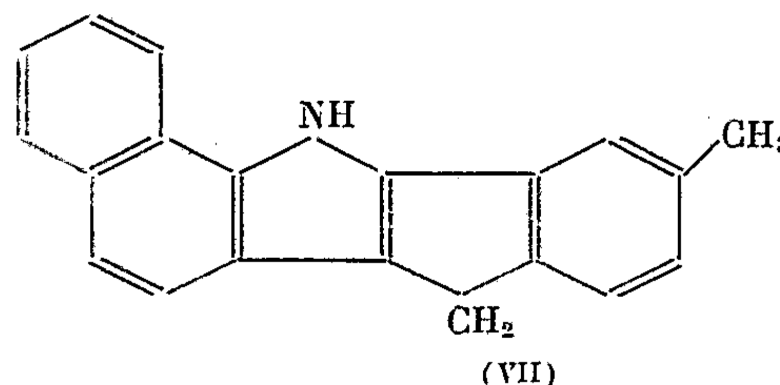

(IV)


(V)

Avec les *indoles et les carbazoles polycycliques*, l'anhydride hexabromonaphtalique fournit également des complexes, ceux-ci étant encore plus fortement colorés : par exemple, le complexe avec le benzo-1.2 carbazole (VI) constitue de fines aiguilles violettes, F 194°, et le complexe avec l'indole tétracyclique de formule (VII) se présente sous forme d'aiguilles d'un vert extrêmement foncé, presque noir (F 194°). Enfin, dans la N.N-diméthyl-



(VI)



(VII)

aniline et les bases tertiaires analogues, l'anhydride hexabromonaphtalique se dissout avec une coloration violette intense; il est à noter qu'avec l'anhydride tétrabromophtalique, on n'a qu'une coloration orangée.

En conclusion, il semble ainsi démontré que l'accumulation d'atomes de brome sur la molécule de l'anhydride naphtalique conduit à un composé pos-

sédant des propriétés complexantes très intenses, supérieures même à celles des anhydrides phtaliques tétrahalogénés. Les applications analytiques des présentes observations seront exposées dans un autre Recueil.

(1) P. PFEIFFER, *Ber Deutsch. Chem. Ges.*, 51, 1918, p. 1819; N. P. BUU-HOÏ et P. JACQUIGNON, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1056.

(2) N. P. BUU-HOÏ et P. JACQUIGNON, *Bull. Soc. Chim.*, 4, 1957, 488; P. JACQUIGNON et N. P. BUU-HOÏ, *Ibid.*, 7, 1957, p. 935; N. P. BUU-HOÏ et P. JACQUIGNON, *Ibid.*, 10, 1957, p. 1272; *Experientia*, 9, 1957, p. 375.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Utilisation de chlorures métalliques en solution aqueuse comme catalyseur d'alcoylation.* Note de M. **ROBERT JENNY**, présentée par M. Paul Pascal.

Le chlorure de zinc et le chlorure ferrique présentent en solution aqueuse des propriétés catalytiques plus intenses qu'à l'état anhydre. On a pu fixer ainsi des groupements benzyle, cyclohexyle, isopropyle et éthyle sur le benzène.

Le chlorure de zinc et le chlorure ferrique font partie des catalyseurs de Friedel et Crafts, qui trouvent en chimie organique un vaste champ d'application.

Il est bien connu, que ces catalyseurs doivent être utilisés en milieu anhydre. Cependant, nous avons pu mettre en évidence que le chlorure de zinc et le chlorure ferrique conservent non seulement leurs propriétés catalytiques, quand ils se trouvent dissous en phase aqueuse, mais peuvent même présenter une activité catalytique supérieure à celle qu'ils possèdent à l'état anhydre.

Ces solutions aqueuses de chlorures métalliques permettent de réaliser, entre autres, l'alcoylation des composés aromatiques au moyen des agents d'alcoylation classiques : dérivés chlorés, oléfines, alcools. Leur activité catalytique dépend de la concentration en chlorure métallique et en acide chlorhydrique.

Pour illustrer les possibilités de cette nouvelle méthode d'alcoylation, nous présentons quelques résultats qualitatifs obtenus dans l'alcoylation du benzène par divers agents d'alcoylation, en présence de solutions aqueuses de chlorure de zinc et de chlorure ferrique. Dans ce cas, le milieu réactionnel est constitué par deux phases liquides non miscibles, les réactifs et produits organiques d'une part, et la solution aqueuse de catalyseur d'autre part.

Dans les exemples suivants les deux phases liquides sont mises en contact sous bonne agitation, pendant la durée de réaction choisie. Après la réaction les deux couches sont décantées. La couche organique est lavée par

des solutions diluées de carbonate de sodium ou de soude et par l'eau, séchée sur chlorure de calcium et fractionnée par distillation. Les produits obtenus ont été caractérisés par les méthodes habituelles.

Diphénylméthane. — Un mélange de 4 moles de benzène et 1 mole de chlorure de benzyle, agité pendant 6 h, à 50°, avec 100 ml de solution commerciale de Cl_2Zn à 70 % en poids, conduit au diphénylméthane avec un rendement de 38 % (par rapport au chlorure de benzyle). En utilisant 100 ml de la même solution aqueuse de Cl_2Zn, mais saturée d'acide chlorhydrique, ce rendement s'élève à 66 % déjà après 3 h à 50°.

Avec le chlorure de zinc anhydre, Friedel et Crafts (1) n'obtinrent qu'un rendement de 30 % en chauffant 12 h à 80°.

Cyclohexylbenzène.— En traitant à 75,° pendant 6 h, un mélange de 2 moles de benzène et 1 mole de chlorcyclohexane par 100 ml de solution aqueuse de Cl_2Zn à 83,5 %, saturée d'acide chlorhydrique, on obtient le cyclohexylbenzène avec un rendement de 50 %. En utilisant, dans les mêmes conditions, comme agents d'alcoylation, le cyclohexène et le cyclohexanol, les rendements respectifs en cyclohexylbenzène sont de 43 et de 70 %.

Cumène. — 2 moles de benzène et 1 mole de chlorure d'isopropyle, traitées pendant 4 h à 25° par une solution de chlorure ferrique à 75 %, saturée en acide chlorhydrique, conduisent au cumène avec un rendement de 66 %.

Éthylbenzène. — Un mélange de 3 moles de benzène et de 0,5 mole de chlorure d'éthyle, agité dans un appareillage étanche, pendant 6 h à 50°, avec la solution aqueuse obtenue par la fusion d'une molécule de dihydrate de l'acide chloroferrique $HFeCl_4 2H_2O$, conduit à l'éthylbenzène avec un rendement de 22 %.

Jusqu'à présent, la présence de l'eau était, le plus souvent, évitée dans l'utilisation des catalyseurs de Friedel et Crafts; ce n'est que dans certains cas particuliers : par exemple quand on utilise une oléfine comme réactif, que de faibles quantités d'eau peuvent jouer le rôle de co-catalyseur, mais l'emploi de solutions aqueuses ne semble avoir été signalé que dans le cas du trifluorure de bore (2).

En fait, comme nous l'avons vu, les solutions aqueuses de chlorures métalliques permettent d'effectuer aussi bien la fixation relativement facile d'un substituant benzyle sur la molécule de benzène, que la fixation plus difficile de substituants alcoyle secondaire et même primaire.

Les études en cours visent à étendre l'utilisation de solutions aqueuses à d'autres halogénures métalliques et à d'autres réactions organiques.

(1) C. Friedel et J. M. Crafts, *Ann. Chim.*, (6), 1, 1884, p. 449.

(2) H. S. Booth et D. R. Martin, *Boron Trifluoride and its derivatives*, John Wiley, 1949, p. 203.

(*Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison.*)

GÉOLOGIE. — *Note préliminaire sur la stratigraphie du Nummulitique dans le domaine pyrénéen occidental (versant espagnol).* Note (*) de M. **Jean-Philippe Mangin**, présentée par M. Charles Jacob.

Dans les Pyrénées espagnoles et la bordure septentrionale du bassin de l'Ebre, les affleurements du Nummulitique s'étendent sur une largeur de 50 à 80 km. La partie située à l'Ouest du rio Aragon fournit un échantillon suffisant des faciès très variés de l'Éocène et de l'Oligocène. Près de 300 coupes ont été levées dans ce domaine dont un bon nombre vont, sans hiatus, du Maestrichtien à l'Oligocène supérieur. L'étude a été basée essentiellement sur la Micropaléontologie et la Sédimentologie.

Pour situer plus aisément les niveaux des séries décrites ici, j'ai employé les noms de certains étages classiques répondant à la définition originale de d'Orbigny; leur choix a suivi une étude critique détaillée et répond à des impératifs qui seront exposés ultérieurement.

Les affleurements se répartissent selon deux types distincts : un faciès néritique et un faciès plus pélagique. Seur le premier est évoqué ici; une description du Nummulitique de faciès pélagique sera donnée ensuite avec les conclusions paléogéographiques qui en résultent.

Crétacé supérieur. — *Le Maestrichtien* est représenté par le calcaire « nankin » des Petites-Pyrénées, avec la faune classique de ce niveau. Latéralement, en faciès continental, le Maestrichtien forme la base du complexe *Garumnien*; il est alors représenté par des argiles rutilantes, des grès versicolores et de rares calcaires d'eau douce. *Ce faciès monte plus ou moins haut dans la série de l'Éocène inférieur*, ainsi que le montrent les passages latéraux et, au plus, jusqu'au Cuisien. Il n'est donc pas cantonné au seul Maestrichtien comme le supposent certains auteurs de langue espagnole, ce qui les amène, dans bien des cas, à douter de la présence de l'Éocène inférieur. Sa présence est un précieux fil conducteur pour la paléogéographie.

L'Éocène inférieur (épaisseur totale variant de 200 à 800 m) comprend :

1° *Le Danien* figure sous forme de bancs de calcaires lithographiques avec des Milioles, des Algues, des Mollusques et, très rarement, des Globigérines à test mince qui confirment l'attribution stratigraphique de ces niveaux, vérifiée d'ailleurs par les passages latéraux. Ce calcaire est très fréquemment dolomitisé (Mangin, 1955).

2° *Le Montien* se compose généralement de deux niveaux : *a.* un complexe de calcaires crayeux, colitiques avec cimentation dolomitique secondaire. Rares Miliolidés; *b.* un niveau calcaire très caractérisé à *Lithothamnium*, avec *Discocyclina seunesi*, *Rotalia trochidiformis*, *Operculina* « *heberti* » et *Planorbulina* sp. Ces niveaux passent souvent latéralement à des formations à Polypiers et à des calcaires *à Microcodium*.

3° *Le Landénien* est formé du cycle sédimentaire classique : *a.* A la base, une trilogie calcaire avec d'abord des Miliolidés et des Rotaliformes du groupe *Miscellanea*, puis un

horizon à Alvéolines allongées, très déformées, d'espèce inconnue, avec une très petite espèce d'*Opertorbitolites*; enfin, un niveau à Miliolidés, *Fallotella alavensis*, *Alveolina ovulum* (= *A. primæva?*). Cet ensemble, généralement de calcaires purs, peut cependant se charger de débris de quartz selon les gisements; *b*. Au sommet, un mince horizon de grès, parfois à dragées, passant souvent inaperçu et quelquefois remplacé par une lumachelle de *Ostrea perangusta* ou *O. uncifera*.

4° *Le Cuisien* est toujours un calcaire pur à Alvéolines du grand groupe de *A. oblongua* avec des formes flosculinisées. Il s'y joint *Opertorbitolites douvillei* typique et, au sommet, *Nummulites globulus* et *N. atacicus*, avec une forme intermédiaire entre *Orbitolites* et *Opertorbitolites*. Les niveaux terminaux se chargent de quartz, et un niveau à dragées termine l'étage.

C'est ici que, dans l'histoire de la chaîne, se place un épisode épirogénique assez important qui n'est que l'aboutissement des « mouvements prémonitoires » de la fin du Crétacé et du Landénien supérieur. Cet épisode produit des déformations à grand rayon de courbure, suivies d'une érosion continentale ou sous-marine plus ou moins notable. Elle précède le début du Lutétien.

L'Éocène moyen :

5° *Le Lutétien*, étage du calcaire à grandes Nummulites, est presque toujours transgressif; il recouvre en discordance plus ou moins marquée les dépôts antérieurs. Cette transgressivité ne permet pas, dans le domaine pyrénéen, ni semble-t-il dans la localité-type, de définir, à coup sûr, un Lutétien inférieur certain. D'ailleurs, au moins dans le domaine étudié, l'allure para-récifale des dépôts rend difficile une division générale en zones dont la répartition varie avec celle des récifs. L'étagement dans le temps des faunes citées ici est celui des coupes les plus complètes. L'épaisseur est trop variable pour permettre d'affirmer une moyenne.

a. Le niveau de base est parfois congloméré avec, dans le ciment, *N. millecaput* et *A. elongata* (petites formes) et des galets de l'Éocène inférieur. Quelquefois, c'est un grès à Alvéolines cuisiennes remaniées.

b. Viennent ensuite des calcaires à Algues, *N. millecaput* et *Fabiania* cf. *cubensis* dont c'est ici la première apparition dans la série, *Eorupertia* gr. *magna* et des Discocyclines parmi lesquelles *D. scalaris*, *D. archiaci* et sa variété *bartolomei*, *D. douvillei*.

c. Calcaires à Mélobésiées, *A. elongata* et *A. gigantea*, « *Sphærogypsina* », grands *Operculinoides*, Assilines de grande taille et Nummulites du groupe *aturicus*, avec intercalations de récifs de polypiers et de luchamelles de Pectens et de Brachiopodes.

Après ce niveau, vient une épaisse série (300 m) de calcaires en plaquettes et de marnes gréseuses passant peu à peu aux marnes bartoniennes. La faune est un mélange d'espèces lutétiennes et bartoniennes. Bien que le terme Auversien ait été rejeté, il apparaît commode de l'utiliser momentanément ici.

6° *Auversien* (sens de J. Boussac). Alternance de calcaires gréseux en plaquettes et de marnes gréseuses. Stratification fréquemment entrecroisée. Présence d'Algues (Lithothamniées), de galets mous de grès fins argileux et de glauconie avec des débris de quartz généralement arrondis. A la base, la faune est un mélange dans lequel on trouve encore des Nummulites du groupe *aturicus* et des N. *striatus-contortus; Fabiania* réapparaît avec *Victoriella* cf. *plecte*, *Halkyardia minima* et de très nombreuses Discocyclines parmi lesquelles dominent successivement *D. nummulitica*, *strophiolata*, *stellata* et *augustæ* (*D. discus* et *D. sella* se montrent à peu près au long de toute la série lutétienne). Les

marnes, très gréseuses, contiennent vers le sommet la faune de la falaise de Biarritz (villa Marbella).

Il est intéressant de noter ici la succession des Discocyclines dans cette série complète, plus ou moins en accord avec celles proposées par divers auteurs (Van der Weidjen 1940, Schweigauser, 1953; Neumann, 1955, Bachkirov, 1958). Peut-être certaines différences viennent-elles du fait que les gisements types aquitains ont souvent été placés dans une série stratigraphique construite un peu artificiellement au moyen des Nummulites (Douvillé).

Éocène supérieur :

7° *Bartonien-Ludien.* Marnes de Pamplona, gris bleu. Épaisseur variant de 600 à 1 000 m. La faune est celle des Bains des Basques à Biarritz (M. Mangin, 1956) avec *Globorotalia centralis* et *G. cocœnsis.*

Éocène supérieur et Oligocène inférieur :

8° *Sannoisien-Stampien.* Macigno d'Ardanaz à faune de Bryozoaires. Les bancs supérieurs comportent « *Operculina ammonea* » des couches du phare de Biarritz. C'est le dernier niveau marin après lequel vient un conglomérat, puis une épaisse série de molasse avec plusieurs niveaux de gypse. Le passage se fait graduellement du calcaire lutétien transgressif aux faciès détritiques de l'Oligocène supérieur et la série est complète jusque-là; tous ces niveaux sont plissés en concordance sous des niveaux continentaux, encore impossibles à dater, de l'Oligocène supérieur ou du Miocène. En certains points, des chevauchements affectent les conglomérats oligocènes.

(*) Séance du 16 juin 1958.

GÉOLOGIE. — *Sur une coupe du versant Sud de la Montage Noire, passant par Pez et Pardailho.* Note (*) de M. **Pierre Hupé**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Des levés géologiques inédits à l'échelle du 1/7 500e dans la région de Coulouma (Hérault) apportent quelques données nouvelles sur la stratigraphie et la tectonique controversée (1) des monts de Pardailhan.

A. *Série stratigraphique.* — Les précisions portent surtout sur la formation dite « calcarifère » (2) du Cambrien inférieur, désignation d'ailleurs inadéquate puisque les calcaires n'y entrent guère que pour 1/5e. Cette formation, essentiellement schisto-dolomitique, comprend, de bas en haut :

1. Un calcaire de base, clair, parfois dolomitisé, épais de 15-20 m, reposant sur le grès de Marcory.

2. Des dolomies sombres, massives. Puissance : 100 m environ.

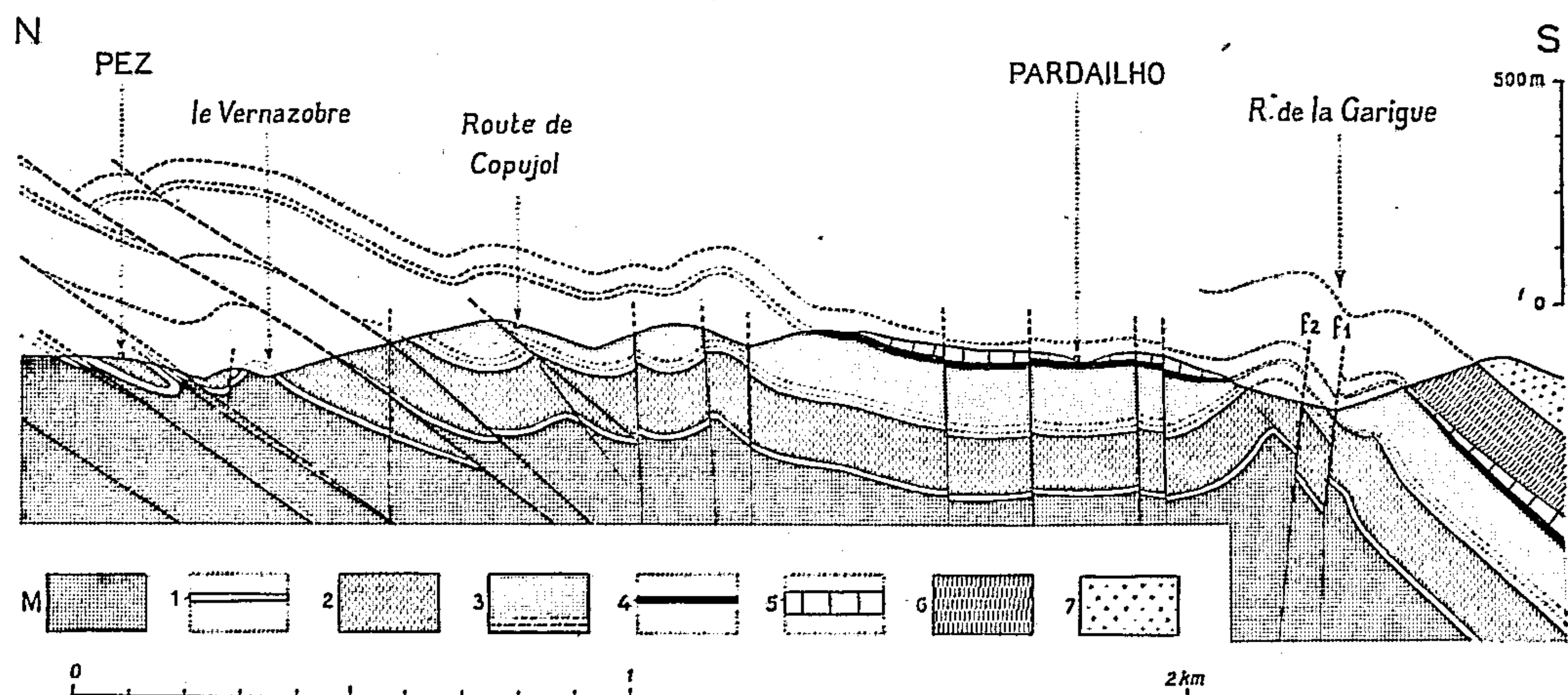
3. Une série schisto-dolomitique, formée par l'alternance de schistes blanchâtres, verdâtres, parfois violâtres, azoïques, et de dolomies claires à patine blanche. La base comprend uniquement des dolomies claires en gros bancs. Puis ceux-ci diminuent d'épaisseur, certains lits deviennent schistoïdes et sont finalement remplacés par des schistes. Ces derniers, vers le haut, l'emportent sur la dolomie et miment certains schistes acadiens. Épaisseur : 125 m environ.

4. Un calcaire d'aspect caractéristique (faciès entrelacé). En section on y voit s'entremêler, dans une pâte calcaire claire, des filets silteux, jaunâtres, irréguliers, dessinant un réseau à

larges mailles rappelant, à la dimension des mailles et à la couleur près, le faciès « griotte » du Dévonien. Épaisseur : 10-15 m (3).

5. Un calcaire supérieur, en gros bancs, marmoréen, mais parfois dolomitisé jusqu'à prendre l'aspect des dolomies 2. Épaisseur : 35-40 m.

L'épaisseur totale de la formation « calcarifère » atteint à peine 400 m; elle est peu différente de celle que lui attribue B. Gèze (2) dans le Minervois (500 m) et dans la bande Boisset-Ferrières (650 m). Il n'y a donc aucune raison, bien au contraire, pour considérer, avec cet auteur, la bande Vélieux-Poussarou, à laquelle appartient la région étudiée ici, comme une zone de subsidence maxima.



Coupe géologique suivant la transversale Pez-Pardailho. M, grès de Marcory (500-600 m); 1, calcaire de base; 2, dolomies sombres; 3, alternances schisto-dolomitiques, avec dolomies claires massives à la base; 4, calcaire à faciès entrelacé; 5, calcaire supérieur; 6, schistes acadiens; 7, grès de Barroubio (Acadien sup.).

B. *Tectonique*. — La série stratigraphique, telle qu'elle vient d'être définie, a été évidemment établie par approximations successives pour satisfaire aux observations de terrain (contours géologiques, pendages, failles, etc.) et, finalement, aux coupes géologiques qui s'en déduisent. Nous n'examinerons ici que l'une de ces coupes, particulièrement simple et d'interprétation facile (*voir* figure). Elle se situe entre les profils 80 et 81 de B. Gèze (2), non loin du profil 80.

Dans sa partie Nord, la coupe en question montre le style généralement cassant qui a été signalé dans une Note précédente (4). Nous rappellerons ici que les calcaires de base 1 de la série schisto-dolomitique dessinent dans le grès de Marcory une succession de replis et, surtout, d'écailles incontestablement synclinales (4) où se trouvent parfois impliquées les dolomies 2. Ce régime d'écailles est encore discernable plus au Nord, hors des limites de la coupe, et c'est l'une d'entre elles qui s'observe au signal de Marcory, à 1 km au Nord de Pez.

La partie méridionale du profil apparaît comme un anticlinal, accidenté sur son flanc Sud par deux failles de tassement, $f1$ et $f2$, qui occupent à peu près la position d'une faille de

chevauchement figurée par B. Gèze. Les dolomies 2, qui constituent le noyau visible du pli, se montrent, en horst, entre la faille de Pardailho (4) à l'Est et une faille satellite Nord-Sud passant à 150 m à l'Ouest du village. L'étirement de la série schisto-dolomitique 3 et des calcaires entrelacés 4 est évident sur les deux flancs du pli qui tend à se comporter comme un noyau perçant; il évolue d'ailleurs, plus à l'Est en une véritable lame extrusive. Le calcaire supérieur 5 du flanc Sud est visible le long de la faille *f* 1 sur la lèvre Nord. Sur la lèvre Sud s'observe un repli accessoire, bien dessiné immédiatement à l'Est de la faille de Pardailho par les calcaires entrelacés. Les diverses couches qui constituent le flanc Sud de l'anticlinal plongent normalement sous l'Acadien schisteux 6 et les grès de Barroubio 7 qui couronnent le versant méridional de la Garigue.

Il ressort évidemment de ce qui précède qu'il est impossible de figurer au Nord des failles *f* 1-*f* 2, comme le fait B. Gèze sur ses coupes 80 et 81, un reploiement de la série « calcarifère » tel que celle-ci vienne passer en profondeur sous les grès de Marcory entre Pardailho et Pez, pour réapparaître ensuite en « faux anticlinal » au Signal de Marcory. Le dispositif tectonique est beaucoup plus simple, en dépit de quelques complications mineures. Nous rejoignons donc ici, comme dans une Note antérieure (4), certaines des conclusions formulées par G. Denizot (5) pour d'autres parties de la Montagne Noire.

(*) Séance du 16 juin 1957.

(1) B. Gèze, *C. R. somm. Soc. Géol. Fr.*, n° 11, 1954, p. 242-245.

(2) B. Gèze, *Mém. Soc. Géol. Fr.*, nouv. sér., 29, n° 62, 1949.

(3) Cet horizon constitue un précieux repère tectonique. C'est ainsi, par exemple, qu'on l'observe à mi-pente de la colline de Cauduro au sein des alternances schisto-dolomitiques, attestant une complication tectonique jusqu'ici insoupçonnée.

(4) P. Hupé et J. Marzio, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3172.

(5) G. Denizot, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 923; 238, 1954, p. 2007.

GÉOLOGIE. — *Séquences stratigraphiques et sédimentation rythmique dans les terrains primaires de la Montagne Noire.* Note de M. **Bernard Gèze**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Séquences stratigraphiques majeures, correspondant la plupart du temps, mais pas toujours, à de petits cycles sédimentaires, avec la succession normale de poudingues (ou quartzites), grès, dolomies, calcaires, formations noduleuses, schistes. Dans ces séquences, la sédimentation rythmique se réalise aussi à plus petite échelle (exemple typique des alternances gréso-calcaires du Géorgien).

Dans le Sud-Est du versant septentrional de la Montagne Noire et dans la quasi-totalité de son versant méridional existent des séries de faciès très tranchés dans lesquelles il est possible de distinguer une suite remarquable de séquences, qui paraissent souligner des caractères originaux

dans le rythme de la sédimentation. Nous trouvons en effet successivement, en utilisant des notations comparables :

1. *Séquence du Géorgien-Acadien :* A_0, formation détritique de base; A, formation schisto-gréseuse de Marcory; A-B, niveau des alternances gréso-calcaires ou des grès de Pardailhan; B_1, calcaires et dolomies à *Archæocyathus*; B_2, calcaires marmoréens; B-C, calcschistes de l'Acadien inférieur; C, schistes à nodules calcaires (« schistes troués »; D, schistes fins de l'Acadien moyen.

2. *Séquence de l'Acado-Potsdamien :* A_0, quartzites de l'Acadien supérieur; A, début de la formation schisto-gréseuse de Barroubio; B (C), passées de calcaires discontinues; D, fin de la formation de Barroubio.

3. *Séquence du Tremadoc :* A, schistes gréseux; B, passées calcaires; C (D), schistes et grès noduleux.

4. *Séquence de l'Arenig :* A, schistes et grès; C, schistes noduleux (« à gâteaux »); D, schistes fins.

5. *Séquence du Caradoc-Gotlandien :* A_0, poudingues et quartzites de base du Caradocien; A, grès caradociens; B-C, calcaires et schistes de l'Ashgillien et du Gotlandien inférieur; C, schistes à nodules calcaires (« miches ») et D, schistes fins ampéliteux du Gotlandien supérieur.

6. *Séquence du Dévonien-Dinantien :* A_0, quartzites de base du Dévonien (« mur quartzeux » et quartzites dolomitiques); B_1, calcaires et dolomies du Dévonien inférieur; B_2, calcaires blancs du Dévonien moyen; C, formations noduleuses du Dévonien supérieur et du Dinantien (« calcaire à galettes », « marbres griottes », « lydiennes à nodules phosphatés », « calcaire noduleux à *Prolecanites* »); D, partie inférieure de la formation schisto-gréseuse dinantienne (surtout schisteuse).

7. *Séquence du Dinantien supérieur :* A_0, poudingue à grains de quartz et de lydiennes; A, formation schisto-gréseuse dinantienne (surtout gréseuse); B (C), « récifs » de calcaire bréchique et calcaire à *Productus giganteus*; D, fin de la formation schisto-gréseuse dinantienne.

Les limites entre ces séquences peuvent correspondre à des phases tectoniques nettes : entre 4 et 5, phase taconique (calédonienne majeure de la Montagne Noire), avec lacune complète du Llandeilo, suivie par la transgression du Caradoc sur divers termes du Cambrien et de l'Ordovicien inférieur ([1]); après 7, phase sudétienne (hercynienne majeure de la Montagne Noire). D'autres s'expliqueraient par des phases tectoniques très atténuées se traduisant tout au plus par des discordances cartographiques : avant 1, phase infracambrienne; entre 2 et 3, phase sarde; entre 5 et 6, phase ardennaise, entre 6 et 7, phase intraviséenne. Il en est enfin qui paraissent actuellement sans lien avec un quelconque épisode orogénique : entre 1 et 2, entre 3 et 4 (il est d'ailleurs possible que la petite séquence 3 n'ait qu'une valeur locale, dans le Minervois surtout).

A première vue, ces séquences correspondent à de petits cycles sédimentaires, avec faciès de transgression (poudingues et grès), puis mer

relativement agitée (dolomies), se calmant (calcaires) et laissant finalement ses éléments les plus fins (argiles-schistes), mais il reste à expliquer le pourquoi des quartzites qui ne paraissent pas tous d'origine détritique, notamment pour l'Acadien supérieur et le Dévonien inférieur (silice colloïdale venant des terres émergées du voisinage ?) et aussi les formations noduleuses (les discontinuités de sédimentation reconnues dans le Dévonien supérieur et dans le Dinantien inférieur poussent à penser qu'elles se réaliseraient au début des régressions, aux dépens, par exemple, de « galets mous » de vase calcaire en train de se déposer).

A l'intérieur de ces séquences d'assez grande ampleur (puissances allant de 100 à 2 000 m), *la sédimentation rythmique se réalise aussi très fréquemment à plus petite échelle.* L'exemple le plus remarquable est celui des alternances gréso-calcaires du Géorgien : sur les deux versants de la Montagne Noire, dans toutes les zones à faciès accusés, le passage du régime des grès de Marcory à celui des calcaires et dolomies se produit par à-coups, avec répétitions de faciès gréseux et de faciès calcaires qui se succèdent jusqu'à huit ou dix fois sur des épaisseurs totales pouvant dépasser 200 m. Prenons un exemple à l'Ouest du Moulin de Trédos, près de Vélieux (monts de Pardailhan) :

Au-dessus des grès verts (faciès « Marcory »), on passe à quelques mètres de grès piquetés de limonite (faciès « Pardailhan »), puis 1 m de calcaire discontinu et à surface onduleuse, très corrodé, ensuite 8 m de grès (base Marcory-sommet Pardailhan), 1 m de calcaire, 2 m de grès (Pardailhan seul), 2 m de calcaire, 10 m de grès (M-P), 6 m de calcaire, 10 m de grès (M-P), 5 m de calcaire, 25 m de grès (M-P), 5 m de calcaire, 50 m de grès (M-P), 50 m de calcaire avec dolomie, passée gréseuse de l'ordre du décimètre, très irrégulière et onduleuse, enfin grosse barre calcaire passant vers le haut à la grande masse de la dolomie géorgienne.

Le détail de la succession peut évidemment beaucoup varier : les bancs calcaires se suivent sur quelques mètres ou quelques kilomètres, se relaient, fusionnent en masses plus importantes ou au contraire disparaissent sur une certaine distance en laissant seulement subsister le faciès Pardailhan, sont en grand nombre (Minervois et Sud du Pardailhan) ou ne sont plus que faiblement représentés (Nord du Pardailhan). Le phénomène est cependant très général puisque, pour nous en tenir au seul versant Sud de la Montagne Noire, sur 110 km de contacts entre grès et calcaires, dans des unités tectoniques différentes et non sur des transversales privilégiées, 80 environ présentent clairement ce régime d'alternances ([2]).

Dans une Note récente ([3]), on a proposé pour les alternances de la région de Pardailhan une origine tectonique (écailles ou fonds de synclinaux). Même si une telle interprétation s'avère localement exacte, il ne semble pas qu'elle puisse être étendue à l'ensemble de la Montagne Noire.

En effet, ces alternances de strates, avec leur type rythmique positif 1, 2, 3 ou 1, 2 (non

symétrique), sont partout un repère précieux pour garantir le sens des successions stratigraphiques; elles constituent d'ailleurs le seul horizon fossilifère dans le Géorgien franc (niveau à *Olenopsis thorali* Cobbold, toujours dans le faciès Pardailhan et habituellement à la limite inférieure des bancs calcaires, comme on peut s'en assurer notamment en plusieurs points du Minervois, mais non au gisement type de Pardailhan où les alternances manquent sur une distance de 1500 m).

(1) B. GÈZE, *Mém. Soc. Géol. France*, 29, Mém. nº 62, 1949, p. 105.

(2) Le schéma général de la répartition est donné dans le Mémoire mentionné ci-dessus, p. 33. Les cartes et coupes dépliantes insérées dans ce même Mémoire précisent le détail de l'extension des alternances, reconnues par M. Thoral sur la feuille de Carcassonne en même temps que par moi pour les autres régions (1938).

(3) P. HUPÉ et J. MARZIO, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3172.

GÉOLOGIE. — *Chronologie absolue de l'Épipaléolithique marocain.*
Note de M. **JEAN ROCHE**, présentée par M. Jean Piveteau.

Le principal gisement épipaléolithique (= Ibéromaurusien) marocain est la grotte de Taforalt, qui se trouve à 55 km au Nord-Est d'Oujda (Maroc oriental) au centre du massif montagneux des Beni-Snassen. J'ai eu la possibilité d'y entreprendre cinq campagnes de fouilles de 1951 à 1955.

Son remplissage se compose de deux formations différentes : à la partie inférieure, des terres argileuses d'âge paléolithique et, au-dessus, des couches cendreuses où l'on a pu discerner dix niveaux épipaléolithiques emboîtés les uns dans les autres.

Trois de ces niveaux ont été datés au Centre d'Études Nucléaires de Saclay (France) par la méthode du Carbone 14. Les résultats suivants ont été obtenus en allant des couches les plus récentes aux plus anciennes :

Niveau II : 10 800 ± 400 ans.
Niveau VI : 12 070 ± 400 ans.
Niveau VIII : 10 500 ± 400 ans.

Cette dernière mesure, qui est aberrante par rapport aux deux autres pour des raisons qui n'ont pu être élucidées, a malgré tout une valeur indicative, car elle fournit une datation antérieure à 10 000 ans.

La comparaison avec d'autres résultats obtenus par la même méthode ne peut manquer d'être intéressante. Il faut cependant remarquer que ceux-ci sont encore trop peu nombreux, proviennent de sites souvent très distants les uns des autres et que les indications sur les industries correspondantes n'ont pas toujours été complètement publiées. Il faut donc se garder de généralisations hâtives.

Pour l'Afrique du Nord, nous possédons déjà une chronologie satisfaisante du Capsien de Tunisie, allant du Capsien évolué d'El Mekta

(8 400 ± 400 ans) au Néolithique de tradition capsienne de l'abri de Jaatcha (5 000 ± 150 ans) (¹). L'Épipaléolithique de Taforalt semble donc plus ancien et il paraît difficile, en s'appuyant sur ces données chronologiques, de penser qu'il ait pu subir une influence capsienne.

Une autre bonne séquence chronologique nous est fournie par les mesures effectuées sur les charbons provenant de la grotte de Haua Feath, en Cyrénaïque. Deux niveaux à industrie de caractère paléolithique supérieur dateraient de 10 600 ± 400 ans et de 12 300 ± 350 ans et un autre niveau à microlithes pouvant être antérieur au vrai Néolithique de 7 300 ± 300 ans (²). Les deux premières mesures encadrent celles obtenues à Taforalt pour les couches II et VI. Si l'on se permet de comparer ces résultats, on remarque que les industries épipaléolithiques sont en plein développement au Maroc oriental alors que des cultures d'âge paléolithique supérieur subsistaient encore en Cyrénaïque.

Enfin, les datations effectuées sur des échantillons de tourbe et de bois prélevés dans le gisement danois de Ruds Vedby indiquent que l'oscillation climatique d'Alleröd s'étendrait de 12 000 à 10 800 ans (³). Elle serait donc contemporaine de la formation des niveaux épipaléolithiques les plus anciens de la grotte.

(¹) J. L. Kulp, L. E. Tryon, W. R. Eckelmann et W. A. Snell, *Lamont Natural Radiocarbon Measurements*, II (Lamont Geological Observatory, Columbia University, Palisades, New York); *Science*, 116, 1952, n° 3.016, p. 409-414.

(²) H. E. Suess, *U. S. Geological Survey Radiocarbon Dates*, I; *Science*, 120, 1954, n° 3.117, p. 467-473.

(³) *Ibid.*

GÉOLOGIE. — *Étude de la phase argileuse des « couches à ciment » crétacées des environs de Grenoble (Isère).* Note (*) de Mlle **Nicole Parjadis de Larivière**, transmise par M. Léon Moret.

Les calcaires argileux à ciment du Berriasien et du Sénonien des environs de Grenoble sont, depuis plus d'un siècle, l'objet de recherches et d'exploitations actives, car leur argile est suffisamment alumineuse pour donner d'excellents ciments. De plus, le banc de la « Porte de France », exploité au sommet du Berriasien pour la fabrication du ciment naturel, présente, sur une étendue considérable, une constance remarquable de la teneur en argile (24 %) et une finesse et une homogénéité de grain parfaites.

Les deux échantillons étudiés ci-dessous, proviennent, l'un, du Berriasien de la carrière des Combes, sur le versant occidental du mont Rachais-Jalla, au Nord-Ouest de Grenoble; l'autre, du Sénonien de la carrière de Sassenage, sur la rive gauche de l'Isère.

1. *Berriasien des Combes.* — Le radiogramme de Debye-Scherrer de la fraction argileuse a permis de calculer les écarts réticulaires suivants : 10,71 m, 7,22 f et floue, 4,48 F, 4,27 F, 3,32 TF, 2,57 F, ce qui montre la coexistence de minéraux du groupe de l'illite (60 % environ) et de la kaolinite (22 %), associés à une fraction de quartz (18 %) qui a dû échapper à la séparation lors de l'élimination de la phase détritique.

L'étude chimique donne les résultats suivants (I, analyse globale par N. Parjadis de Larivière; II, analyse recalculée du minéral argileux micacé, en éliminant quartz et kaolinite) :

	I.	II.
SiO_2	57,3	52
Al_2O_3	24,48	24,48
Fe_2O_3	0,04	0,4
FeO	2,65	5
MgO	1,72	3,4
CaO	2,5	5
Na_2O	0,13	0,3
K_2O	0,65	1,3
TiO_2	0,8	–
P_2O_5	0,01	–
MnO	0,02	–
H_2O	10	6,7
TOTAL	100,3	98,58
pH	8,8	–

Pour 100 g de silicate déshydraté, le rapport SiO_2/Al_2O_3 est égal à 2,12 et les proportions de K_2O et MgO sont respectivement 0,9 et 2,37; la magnésie est bien silicatée puisque la roche originelle n'est pas dolomitique.

La formule correspondante de l'illite est :



$$(OH)_2(Al_{1,44}Fe'''_{0,02}Fe''_{0,28}Mg_{0,26})(Si_{3,50}Al_{0,50})O_{10}(Ca—Na—K—Mg)_{0,66}.$$

Un silicium sur huit est remplacé en position tétraédrique par l'aluminium; la somme des ions en position intermédiaire (0,66) est un peu faible, car elle est généralement voisine de 0,80 pour les minéraux argileux micacés.

D'après les études antérieures [1], le milieu de genèse des calcaires argileux du Berriasien a été défini comme celui d'une mer peu profonde, littorale, vaseuse, où les bancs calcaires alternant avec les bancs plus argileux, indiquent un rythme de sédimentation attribué à la proximité ou à l'éloignement du rivage plutôt qu'à la profondeur des eaux. L'étude de leur phase argileuse permet d'ajouter, en se référant aux courbes de fréquence et aux diagrammes de variation établis par G. Millot [2] que les conditions de sédimentation équivalaient, dans ces eaux alcalines tranquilles, à celles d'une vase argilo-calcaire; ce milieu était assez anaérobie pour permettre la genèse des sulfures liée à celle de la kaolinite, d'où les

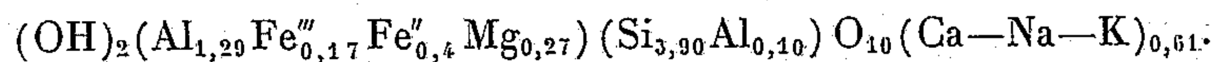
teneurs, relativement faibles pour une série marine, que nous avons trouvées pour la potasse et la magnésie.

2. *Sénonien de Sassenage.* — Le radiogramme de Debye-Scherrer de la fraction fine permet de mesurer les raies suivantes : 4,48 m, 4,27 F, 3,85 tf, 3,35 TF, 2,57 f et floue, 2,45 m, 2,23 m, etc. On remarque les raies caractéristiques de l'illite, masquées parfois par celles du quartz (évalué à 50 % de l'ensemble) mais les raies de la kaolinite n'apparaissent pas. L'absence de structure kaolinique dans la composition de l'argile peut s'expliquer par le fait qu'on a affaire ici à une sédimentation en milieu marin riche en cations Ca, ce qui oriente préférentiellement les minéraux vers une structure micacée dominante.

L'étude chimique de la fraction fine a donné les résultats suivants (I, analyse globale par N. Parjadis de Larivière; II, composition chimique de l'illite, recalculée en éliminant la silice non combinée) :

	I.	II.
SiO_2	77,6	51,4
Al_2O_3	7,6	15,5
Fe_2O_3	1,7	3
FeO	0,02	0,7
MgO	1,08	2,4
CaO	2,6	5,7
Na_2O	0,07	0,2
K_2O	0,54	1,1
TiO_2	0,26	–
P_2O_5	0,01	–
MnO	0,01	–
H_2O	9,2	19
TOTAL	100,39	99
pH	7,5	–

Le rapport SiO_2/Al_2O_3 pour 100 g de silicate déshydraté est égal à 3,30, ce qui est normal pour une roche marine; il caractérise, d'autre part, les minéraux argileux micacés. La proportion de potasse sèche est de 1,2, celle de magnésie de 2,5. Le milieu de genèse n'est donc ni très magnésien, ni très potassique. Cette illite a pour formule :



$$(OH)_2(Al_{1,29}Fe'''_{0,17}Fe''_{0,4}Mg_{0,27})(Si_{3,90}Al_{0,10})O_{10}(Ca—Na—K)_{0,61}.$$

Il y a un déficit de la somme des ions placés en position octaédrique (1,77) par rapport au chiffre théorique qui est 2. Il existe seulement 0,61 ion en position intermédiaire. L'augmentation de la quantité de Si en position tétraédrique (3,90) et la diminution de la somme des cations en position octaédrique, doivent être attribuées aux impuretés, quartz surtout, qui s'est trouvé mêlé à la phase argileuse et dont l'élimination n'a pas dû être complète lors du calcul théorique de la composition chimique de l'illite.

Le milieu de genèse des « lauzes » sénoniennes est celui d'une mer certainement profonde, faiblement alcaline. Ces conditions, jointes au fait qu'il existait, dans ce milieu, de nombreux cations divalents, ont bloqué la genèse de la kaolinite au profit d'une formation uniquement micacée. Les conditions de sédimentation correspondent à l'évolution d'une boue très calcaire en milieu faiblement oxydant. Ces conditions confirment, en les précisant du point de vue physico-chimique, celles obtenues par N. Roubichou (3) : à la mer très agitée de l'Albien-Turonien, fait place, dans le Vercors, une mer plus calme, augmentant progressivement de profondeur et encore troublée par des courants au Campanien supérieur.

(*) Séance du 16 juin 1958.

(1) M. Gignoux et L. Moret, *Géologie dauphinoise*, 2e éd., 1952, Paris, 392 pages.

(2) *Thèse*, Nancy, 1949, p. 257-261.

(3) *Trav. Lab. Géol. Grenoble*, 34, 1956, p. 157-206.

(*Laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences de Grenoble.*)

PALÉONTOLOGIE. — *La domestication du Renne au Paléolithique.* Note de M. Étienne Patte, présentée par M. Jean Piveteau.

Marcellin Boule enseignait que, lorsque le bois de Renne tombe, la surface de rupture est convexe sauf s'il s'agit d'un castrat; en ce cas, elle est en cupule; c'est là, ajoutait-il, un critère excellent. Or, il m'a été remis un fragment de bois de Renne provenant d'un gisement de Paléolithique supérieur du Bois du Roc, commune de Vilhonneur (Charente); il s'agit d'un bois de chute avec surface de séparation en cupule. Il reste un fragment de perche de 162 mm et la base de deux andouillers; la surface de séparation est ronde et a 25 mm de diamètre, elle se présente sous forme d'une cuvette à fond presque plan, bordée par un bourrelet saillant, la profondeur est de 3 mm. La section à 100 mm de cette base a 16 × 30 mm, aiguë d'un côté, arrondie de l'autre.

Le fond de la cupule montre un tissu spongieux, celui-ci, dans la portion centrale est formé de fines trabécules nettement orientées perpendiculairement à l'axe de la perche parallèlement au grand axe de sa section. Tout le bois lui-même est très poreux et très peu dense.

La disposition des trabécules indique nettement qu'il s'agit d'un bois de chute et que la rupture s'est produite exactement entre la perche et le pivot du frontal; leur orientation correspond bien à la description de Bol et Nikolaievsky (p. 15, *pl.* III, *fig.* 6), relative au niveau de jonction (1).

Une autre particularité très nette est que le bois des castrats est plus léger, même que celui des femelles (*ibid.*, p. 1). Ce caractère est très net

dans le cas du bois fossile étudié. Il apparaît très bien sur les radiographies.

La question de la domestication aux temps paléolithiques, le terme de domestication étant pris dans un sens large, est donc reprise sous un angle nouveau.

Il est admis, en général, que les chasseurs ne portaient pas chez eux toutes les parties du gibier; ainsi la découverte de tous les os du squelette indiquerait la domestication. Aussi Toussaint concluait-il à la domestication du Cheval par les Aurignaciens de Solutré [2]. G. de Mortillet le critiqua, mais admit que les Solutréens avaient pu prendre des chevaux au lasso et les ramener à leur demeure pour les tuer; capturé ainsi, le cheval sauvage se laisse, paraît-il, facilement dompter. G. de Mortillet (1890, p. 315) admettait que ces chevaux avaient pu être domptés mais non domestiqués.

Le gibier étant ainsi capturé vivant, l'idée pouvait germer facilement de le conserver comme réserve, ou comme appelant (Locktier) s'il s'agissait d'une femelle; actuellement, le Renne femelle sert parfois à attirer les mâles [3] (Birket-Smith, 1948, p. 166). Or, lorsqu'un faon rôdait autour de sa mère, tuée, il pouvait être facile de le capturer puis de l'habituer à la société des hommes. Les Toungouz capturent, d'ailleurs, facilement les Rennes égarés du troupeau à l'aide d'un lasso ou en les attirant avec du sel ou de l'urine. Quant à la castration, c'est une opération pratiquée par beaucoup d'éleveurs et qui peut l'être de façon très simple et non sanglante, donc sans complication; chez les Lapons et les Samoïèdes et encore chez les éleveurs de chevaux de Hongrie (Birket-Smith, 1948, p. 166), elle est obtenue par écrasement des testicules avec les dents.

Piette a invoqué, comme preuve de la domestication à l'âge du Renne, certaines figurations d'animaux portant une espèce de licol ou de chevêtre. Il lui a été opposé que les traits invoqués n'étaient que des dessins stylisés des reliefs musculaires ou des détails du pelage. Piette les a certainement souvent mal interprétés. Cependant, un document est troublant; il s'agit de la gravure d'une tête de cheval de Saint-Michel-d'Arudy; les détails des liens sont très nets, et il est remarquable que l'œil est, par contre, rendu d'une façon très sommaire; lorsqu'on lui compare l'œil très finement rendu du cheval hennissant du Mas d'Azil, on doit juger impossible que l'artiste d'Arudy ait négligé l'œil pour s'attarder à d'autres détails anatomiques; on comprend bien mieux qu'il ait insisté sur les détails d'un licol qui symbolisait la possession.

On a objecté à Piette que les Paléolithiques n'avaient pas de chien, animal indispensable à la domestication des autres animaux; mais d'après Collinder (Heere, 1955, p. 8), il y a, en Sibérie, des éleveurs de Rennes qui ne se servent pas du chien. Breuil (1935, p. 148) a, de même, signalé que le Chien n'est pas l'aide indispensable aux pasteurs.

On pourra certes objecter qu'une modification semblable de la surface

du décollement du bois pouvait résulter d'une castration accidentelle au cours de combats entre mâles, ou d'une cryptorchidie.

On peut aussi objecter qu'on n'a pas encore signalé de cas semblables; mais on remarquera que, chasseurs et amenés à se déplacer, les hommes de l'époque ne devaient pas s'embarrasser d'un troupeau — que quelques sujets suffisaient s'ils devaient servir à appeler leurs semblables —, enfin que les bois venant des castrats sont beaucoup moins calcifiés que les autres; lorsqu'ils sont trop peu ossifiés, les bois ne se conservent pas. De plus, dans beaucoup de cas, il peut ne plus rester de traces d'une domestication; c'est ainsi que si, grâce aux figurations, nous connaissons la curieuse domestication de nombreux animaux : Bubales, Gazelles, Mouflons, etc. par des Égyptiens de l'Ancien Empire, nous ignorerions tout de son existence au Néolithique prépharaonique si de Morgan (1926, p. 75) n'avait pas retrouvé, lors de ses fouilles des Kjökkenmöddings de Zawaidah, etc., une énorme quantité de leurs excréments dans les centres habités.

Ouvrages cités : Birket-Smith, *Geschichte der Kultur*, Zurich, Fussli, 1948; Bol et Nikolaievsky, *La croissance et la chute des bois de Renne. Élevage soviétique des Rennes* (Trad.); Breuil, *Les peintures rupestres schématiques de la péninsule ibérique*. IV, Imprimerie de Lagny, 1935; Heere, *Das Ren als Haustier*, Leipzig, Geest et Portig, 1955 (Trad.); J. de Morgan, *La préhistoire orientale*. II, Paris, Geuthner, 1926; G. de Mortillet, *Les origines de la chasse, de la pêche et de l'agriculture*, Paris, Lecrosnier et Babé, 1890.

(1) J'ai retrouvé une disposition assez semblable sur un bois de Renne actuel assez mou et à surface de décollement concave; je ne la trouve pas sur deux autres bois à surface concave, mais ces trois bois diffèrent de ceux d'animaux normaux en ce que cette zone de décollement est bien plus spongieuse. Bol et Nikolaievsky (*ibid.*) signalent qu'il y a des irrégularités quant à l'orientation des lamelles osseuses.

(2) Le plus souvent, on a noté l'absence ou la rareté des vertèbres, des omoplates et du bassin; mais un Renne aurait pu être abattu près de l'habitat sans que le corps y fût introduit en entier.

(3) Pour Birket-Smith, c'est cet usage du Renne comme appelant, qui peut être à l'origine de sa domestication.

OCÉANOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Essai d'hydrologie optique entre Nice et la Corse*. Note (*) de M. Alexandre Ivanoff, présentée par M. Maurice Fontaine.

L'étude de la lumière diffusée par des échantillons d'eau de mer prélevés en six stations situées entre Nice et Calvi montre la coexistence en cette région d'une eau très limpide analogue à celles de la Méditerranée Orientale, et d'une eau beaucoup plus trouble, plus voisine des eaux de l'Océan Atlantique.

Nous avons exposé dans une Note antérieure (1) le principe de notre méthode, consistant à caractériser les eaux de mer par le taux de pola-

risation de la lumière diffusée à angle droit et par leur coefficient de diffusion dans la même direction. La présente Note constitue un essai d'application de cette méthode à l'hydrologie.

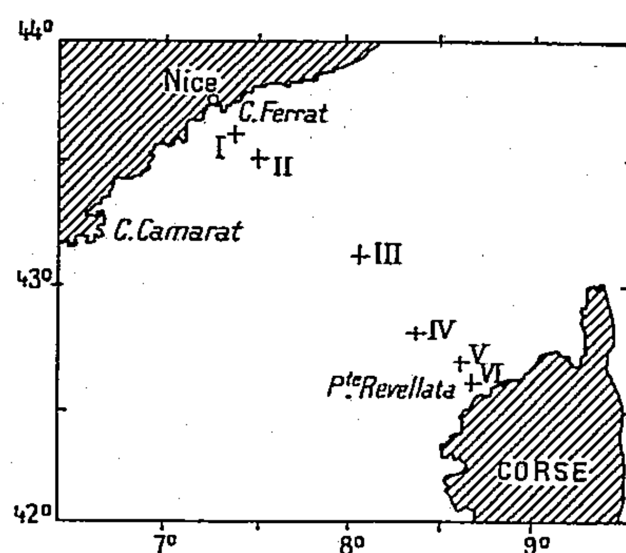


Fig. 1.

La figure 1 situe les six stations, entre Nice et Calvi, où furent effectués les prélèvements d'eau et les mesures, du 6 au 9 mai 1958. Les figures 2 à 7 traduisent les résultats obtenus [en abscisse le facteur de dépolarisation ρ ([2]),

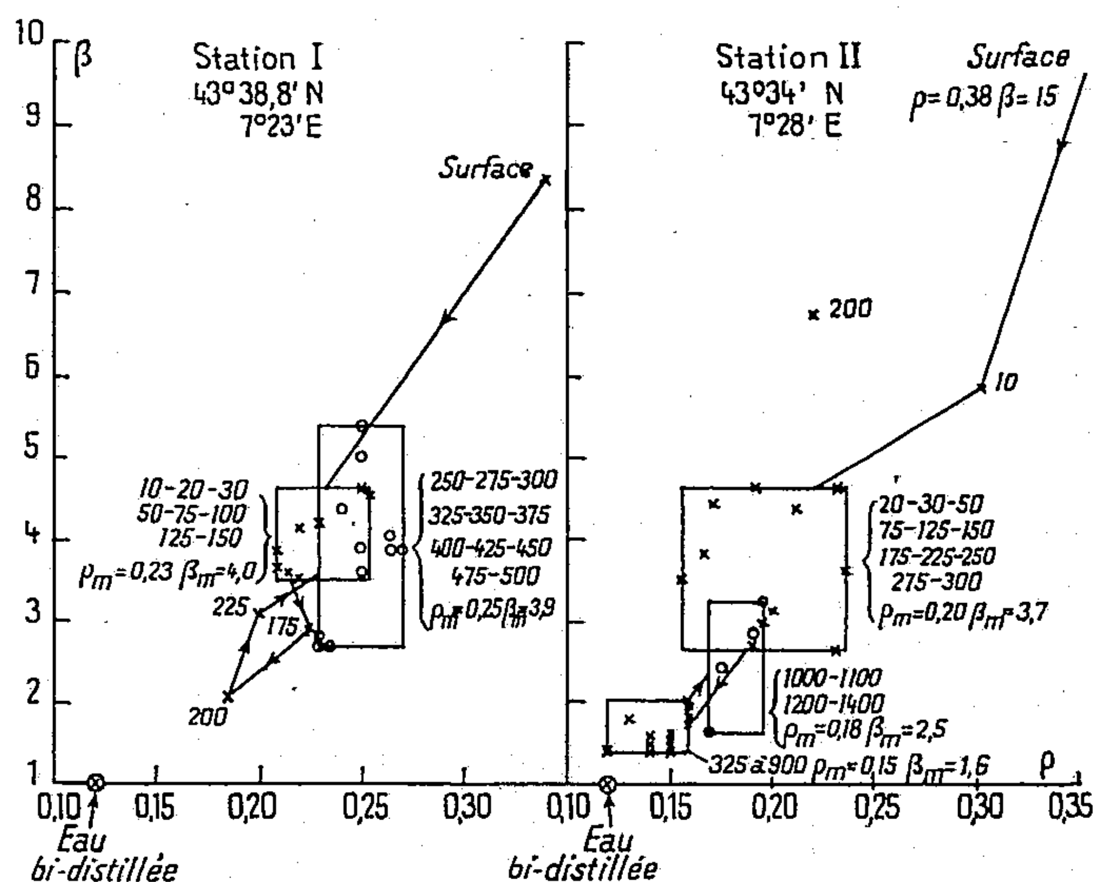


Fig. 2. Fig. 3.

en ordonnée le coefficient de diffusion β, rapporté à celui d'une eau bi distillée préparée avec soin mais sans précautions extraordinaires].

Considérons par exemple la station II (*fig.* 3). De la surface à 20 m de profondeur ρ et β diminuent rapidement, autrement dit la turbidité des eaux décroît. De 20 à 300 m de profondeur les résultats obtenus sont assez dispersés, mais se trouvent tous à l'intérieur du rectangle représenté sur la figure ([3]), excepté l'eau nettement plus trouble trouvée à 200 m de

profondeur, révélant très probablement la présence d'une accumulation locale de particules ([4]). De 325 à 900 m de profondeur le rectangle de dispersion correspondant indique la présence d'une eau nettement plus limpide, tandis que de 1000 à 1400 m de profondeur les eaux redeviennent légèrement plus troubles.

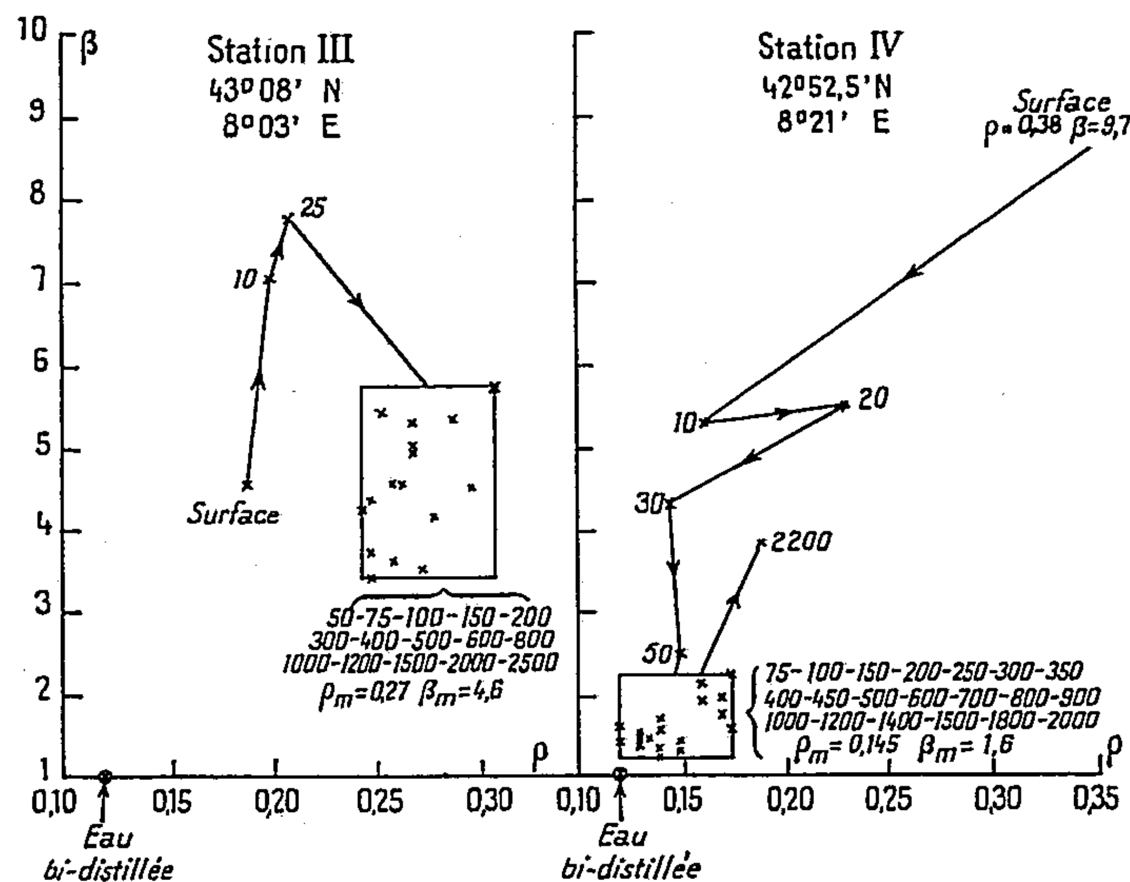


Fig. 4. Fig. 5.

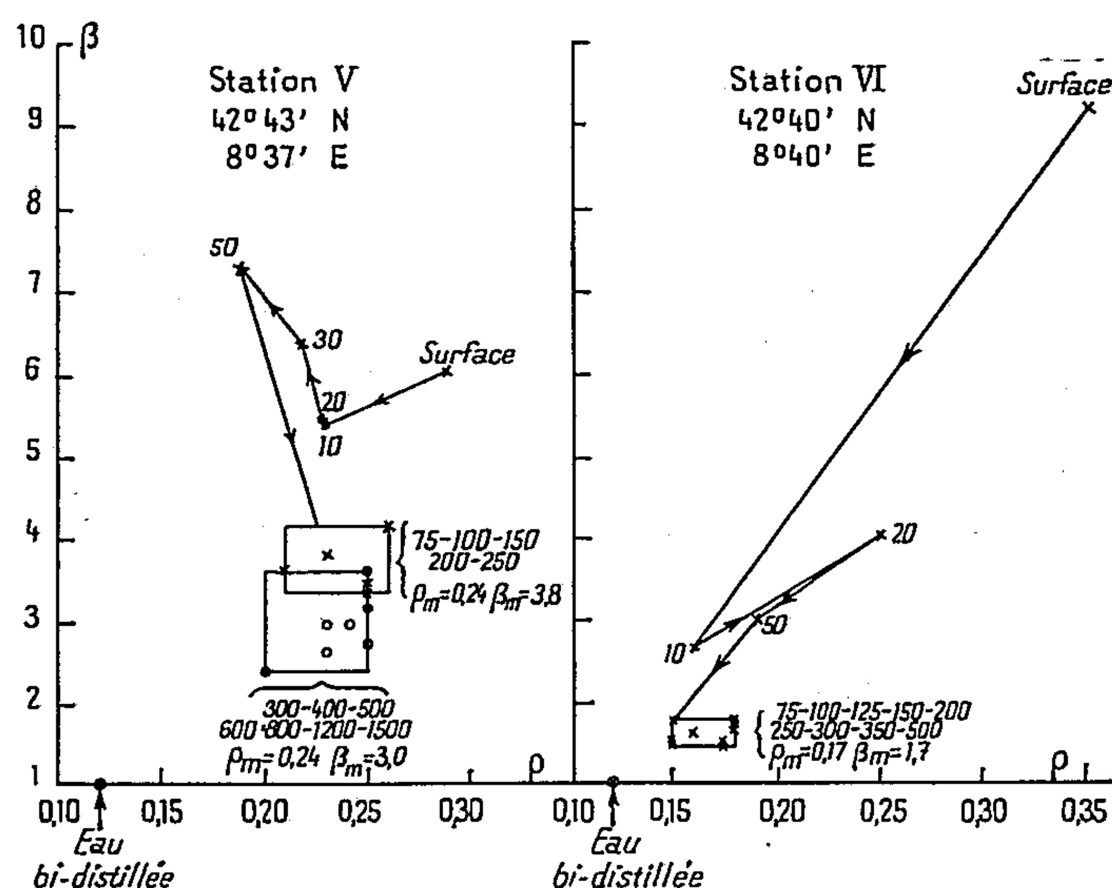


Fig. 6. Fig. 7.

Sur la figure récapitulative n° 8 on a remplacé les divers rectangles de dispersion par la moyenne $\rho_m \beta_m$ des résultats correspondants obtenus. On voit qu'en gros les diverses eaux rencontrées peuvent être réparties

en sept catégories, de A à G par turbidité croissante. Les eaux de surface (catégories F et G) mises à part, les eaux les plus turbides (catégorie E) sont celles trouvées à la station III entre 50 et 2 500 m de profondeur, tandis que les eaux les plus limpides (catégorie A) sont celles rencontrées aux stations II, IV et VI, respectivement entre 325 et 900, entre 75 et 2 000, et entre 75 et 500 m de profondeur. Les autres eaux (catégories B, C et D) ont des propriétés optiques intermédiaires, et proviennent vraisemblablement du mélange des eaux A et E en proportions variables.

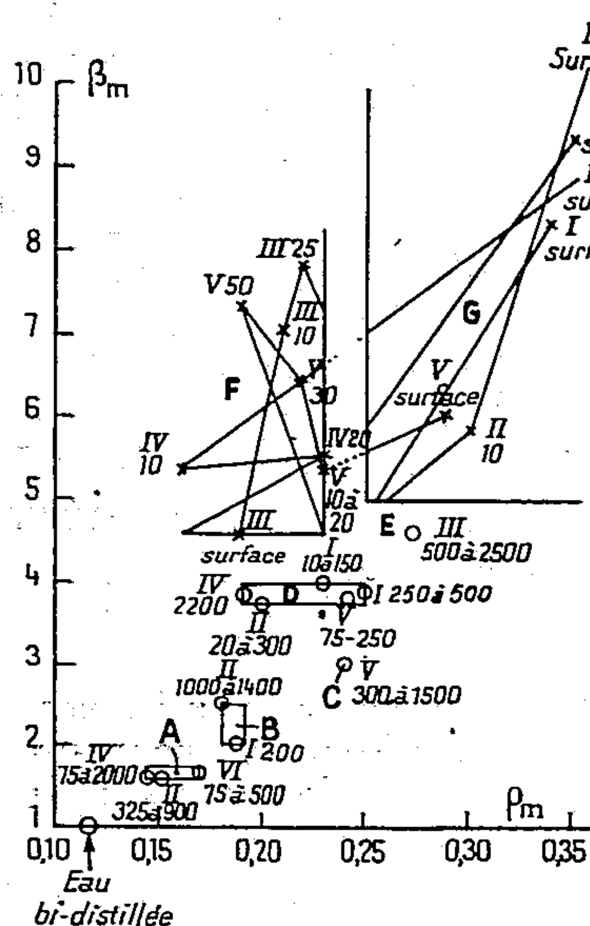


Fig. 8.

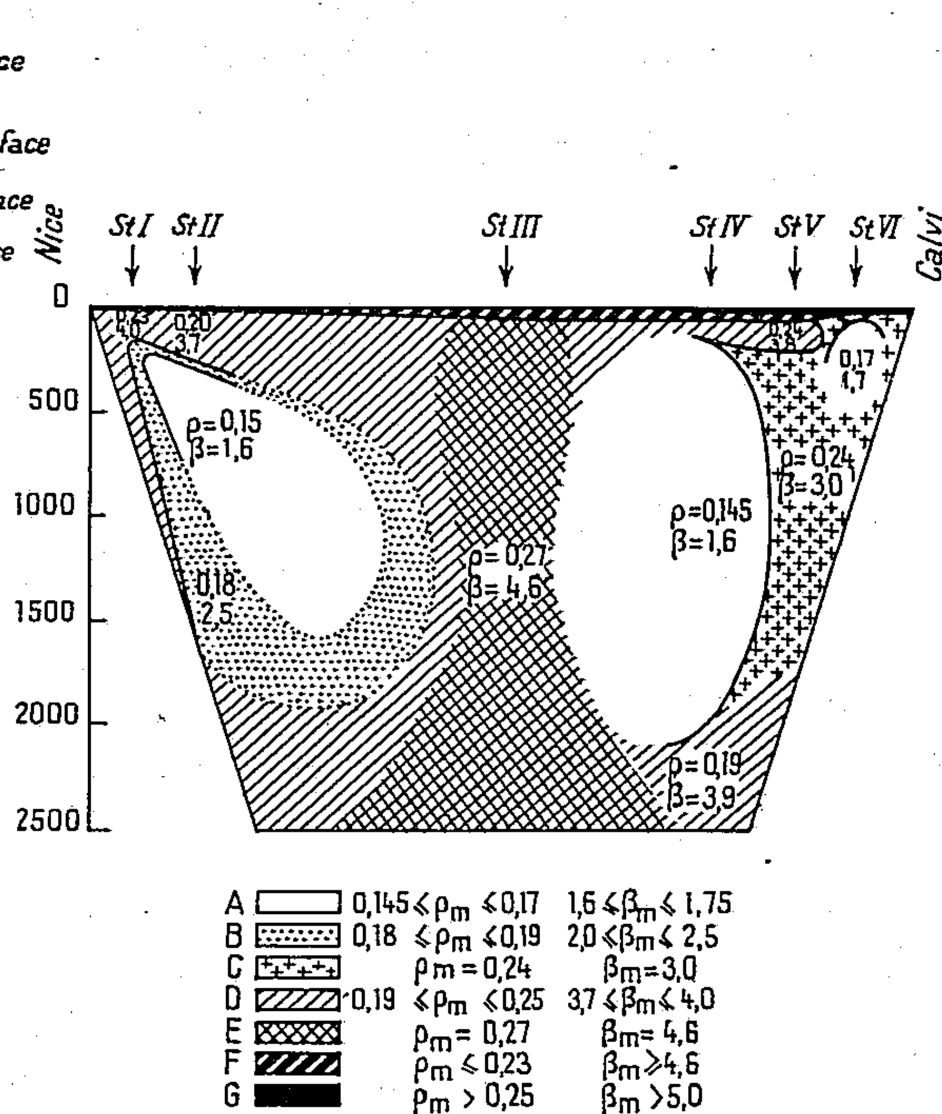


Fig. 9.

La figure 9 représente très schématiquement la coupe Nice-Calvi (l'échelle des profondeurs étant plus de 50 fois plus grande que celle des distances horizontales), et les résultats obtenus au niveau des six stations. Celles-ci étant assez éloignées les unes des autres, la répartition des diverses eaux du point de vue de leurs propriétés diffusantes ne peut être indiquée que très grossièrement, d'une manière purement qualitative. Il apparaît néanmoins que les eaux très limpides de la catégorie A, provenant vraisemblablement de la Méditerranée Orientale, se localisent côté Corse et côté continent, tandis que les eaux relativement turbides de la catégorie E, plus voisines des eaux de l'Océan Atlantique, se tiennent à mi-chemin. Il semblerait par ailleurs que le mélange de ces deux eaux soit plus poussé côté continent que côté Corse.

(*) Séance du 9 juin 1958.

(1) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2636.

(2) Dans notre Note antérieure nous avions utilisé le taux de polarisation p, relié au facteur de dépolarisation ρ par la relation $p = (1 - \rho / 1 + \rho)$.

(3) Les eaux de mer sont relativement hétérogènes du point de vue optique, deux échantillons prélevés successivement ou même simultanément à la même profondeur pouvant présenter des coefficients de diffusion différant de 30 % de leur valeur et des facteurs de dépolarisation différant de 0,03. A une eau de mer « donnée » correspond donc sur le diagramme $\rho - \beta$ non pas un point mais un rectangle de dispersion (d'autant plus grand que les eaux sont plus troubles).

(4) De telles accumulations de particules sont gênantes lorsqu'on se propose de faire de l'hydrologie optique, puisque l'échantillon d'eau correspondant présente des propriétés optiques nettement différentes et doit être éliminé des résultats. Par contre, de telles variations brutales des propriétés diffusantes permettent de déceler les bancs de plancton par exemple. Si tel est le but qu'on se propose il devient indispensable de faire des prélèvements très serrés en profondeur, au moins tous les 10 m.

HISTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur les différents types de rosettes produites par* Beta vulgaris *L.* (*variété Cérès sucrière*). Note (*) de Mme **Arlette Lance** et M. **Pierre Rondet**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Après avoir formé une rosette végétative durant sa première année de croissance, *Beta vulgaris* produit à la fin de la deuxième année, après la floraison, trois nouveaux types de rosettes, d'aspect morphologique identique, mais dont l'ontogénie et la signification sont précisées ici.

Dans de précédentes Notes (1), (2) nous avons montré que, durant les six premiers mois de la croissance, le méristème apical de *Beta* édifie une quarantaine de feuilles disposées en une large rosette. L'apex montre, alors, un accroissement horizontal vers le lieu de sa prochaine initiation foliaire, une réduction de l'une de ses dimensions lors de l'érection du primordium, enfin une restauration latérale à l'aisselle du dernier primordium formé. Ces processus se répétant périodiquement dans chaque secteur du méristème au cours de chaque initiation foliaire témoignent, durant la phase végétative et l'édification de la rosette de première année, *du fonctionnement plastochronique d'un anneau initial.*

Au cours de la deuxième année, de mai à septembre, la tige s'allonge et la plante fleurit; elle possède un axe principal qui porte des rameaux florifères de second ordre. A l'aisselle des feuilles les plus basses se forment, plus tardivement, de nouveaux rameaux inflorescentiels. Le fonctionnement des méristèmes reproducteurs de ces rameaux (2) *est caractérisé par une importante activation de la zone apicale axiale.*

Depuis ces publications, nous avons précisé les faits suivants. Lorsque les jours décroissent, à la fin de septembre, les rameaux floraux les derniers

formés, porteurs, dans leurs parties basses, de bractées et de fleurs épanouies, cessent de s'allonger et de grands organes latéraux foliacés se

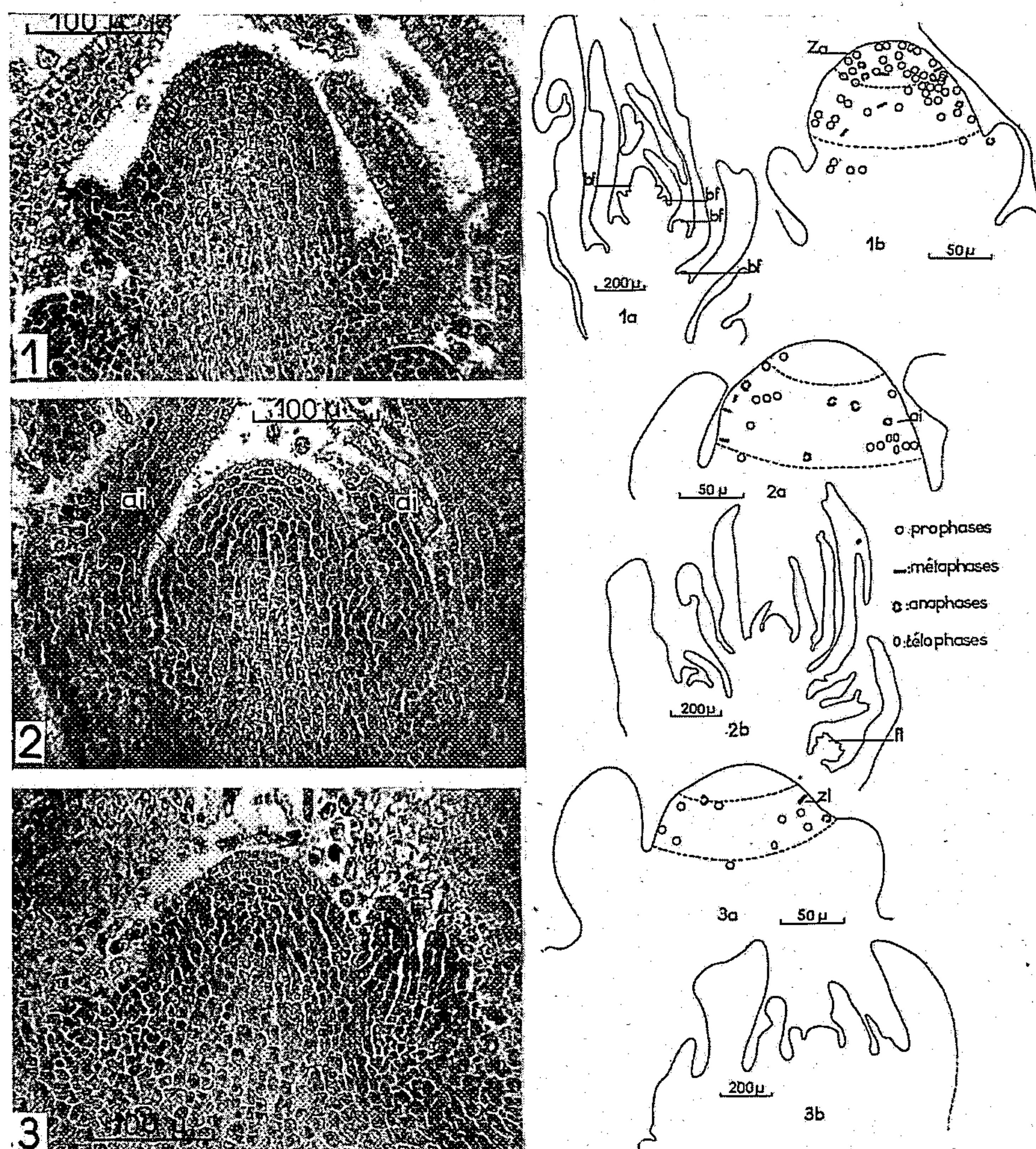


Fig. 1, 2 et 3. — Tests de Brachet.

Fig. 1. — Méristème, prélevé en septembre, formant une rosette perchée. Répartition uniforme des A. R. N. : fonctionnement inflorescentiel.

Fig. 1 a. — Schéma montrant le développement des bourgeons floraux (bf) à l'aisselle des plus jeunes organes foliacés et le léger allongement du rameau.

Fig. 1 b. — Superposition des relevés de mitoses de quatre coupes longitudinales axiales d'un méristème donnant une rosette perchée de type inflorescentiel. Forte activité mitotique de la zone la plus axiale (z a).

Fig. 2. — Méristème intermédiaire formant une rosette perchée; anneau initial (ai) souligné par une teneur élevée en A. R. N.

Fig. 2 a. — Superposition de relevés des mitoses de quatre coupes longitudinales axiales d'un apex de même type formant une rosette perchée; importante activité mitotique des cellules de l'anneau initial (ai).

Fig. 2 b. — Schéma montrant l'initiation gemmaire tardive et la formation de fleurs latérales (fl) sur la tige.

Fig. 3. — Méristème prélevé fin octobre sur les parties basses de la plante. Fonctionnement végétatif : forte teneur en A. R. N. des cellules de flanc et activité mitotique intense de la zone latéral (*fig.* 3 a, z l).

Fig. 3 b. — Schéma témoignant de l'absence d'allongement dans les rosettes tardives.

développent. De nombreuses « rosettes perchées » se constituent ainsi, évoquant une possibilité de réversion de l'état reproducteur à l'état végétatif.

La dissection révèle à l'aisselle des organes foliacés la présence de « glomérules », c'est-à-dire d'appareils *floraux*, plus ou moins développés; alors que, plus près du sommet, se trouvent des méristèmes axillaires homogènes ne présentant pas la zonation des méristèmes axillaires végétatifs (*fig.* 1 a). La figure 1, test de Brachet, représente le méristème de l'une de ces rosettes; les acides ribonucléiques (A. R. N.) sont uniformément répartis. Les cellules les plus axiales prolifèrent activement (*fig.* 1 b, z a); il n'y a pas de restauration localisée à l'aisselle des bourgeons floraux : le méristème est inflorescentiel. Les organes latéraux formés ont, comme les feuilles, une forte teneur en A. R. N. et leur parenchymatisation est plus lente que celle des bractées précédentes. Les jours courts déterminent donc, à l'automne, *une croissance plus importante des organes latéraux produits par l'apex inflorescentiel sans que son fonctionnement se modifie.* Cependant les fleurs ainsi formées avortent généralement.

A la base des axes florifères, au niveau d'insertion de leurs dernières feuilles, se développent, à la fin de septembre, de nouveaux rameaux axillaires qui s'allongent, puis forment à leur tour d'épaisses rosettes.

La figure 2, test de Brachet, montre le méristème de l'un de ces rameaux. Les A. R. N. sont plus abondants sur les flancs que dans la zone axiale. La zone latérale, ou anneau initial, ai, fonctionne activement tandis que la partie sommitale reste plus passive (*fig.* 2 a). L'apex est cependant volumineux et les entre-nœuds allongés. Le méristème a acquis *la phase intermédiaire entre le stade végétatif et reproducteur, mais la réception de jours courts arrête là son évolution.* L'initiation gemmaire débute assez loin de l'anneau initial, après le troisième ou cinquième entre-nœud (*fig.* 2 b). Des méristèmes axillaires de troisième ou de quatrième ordre (fl) situés à ce niveau évoluent parfois en glomérules, plus tard abortifs.

A la fin du mois d'octobre, de nouvelles rosettes se forment encore plus près de la base de la souche. Le méristème qui les produit témoigne d'un fonctionnement latéral souligné par le test de Brachet (*fig.* 3) et par une forte densité mitotique latérale (*fig.* 3 a). L'apex, moins élevé, est typiquement végétatif. Aucun allongement n'intervient (*fig.* 3 b) et les organes latéraux se développent considérablement. Les méristèmes axillaires ne forment que des rameaux feuillés. Ces rosettes végétatives tardives, normalement sans avenir, assurent la survie, au cours de la deuxième année, des plantes qu'un traitement approprié [1] a fait fleurir dès leur première année.

Divers types de rosettes, dont Margara [3] a souligné l'existence, se

développent donc chez *Beta vulgaris* :

— la rosette de première année issue du fonctionnement plastochronique d'un anneau initial;

— les rosettes d'automne (formées à la fin de la deuxième année de croissance) dans lesquelles nous avons distingué des « *pseudo-rosettes* » produites par un apex typiquement inflorescentiel, et des *rosettes vraies* dont le méristème est végétatif ou tout au plus intermédiaire.

L'aspect morphologique de ces divers types est identique, seul l'examen de leur méristème permet de les interpréter.

(*) Séance du 16 juin 1958.

(1) *Comptes rendus*, **245**, 1957, p. 715.

(2) *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 3171.

(3) *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 145.

(Laboratoire de Botanique de l'École Normale Supérieure.)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Les lipides et les groupements sulfhydrilés liés aux protéines au cours de la méiose de* Tradescantia reflexa. Note (*) de M. **Simon Idelman**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La réaction au néotétrazolium et la réaction au noir Soudan après oxydation permanganique (contrôlée par un témoin après extraction à la pyridine) nous avaient permis de mettre en évidence des lipoprotéines à groupements —SH *dans le chromonema* des cellules mères des grains de pollen de *Tradescantia reflexa* (1). Ce chromonema lipoprotéique, montré par la cytochimie, correspond peut-être à la « protéine résiduelle » riche en tryptophane de Mirsky et Ris (2).

La réaction au 6,6'-disulfure de 2,'-dihydroxy-dinaphtyle (D. D. D.), pratiquée selon la technique de Barrnett et Seligman (3), confirme la présence des protéines sulfhydrilées dans le chromosome méiotique de *Tradescantia reflexa* (4).

A l'aide de ces réactions, nous avons suivi les différentes étapes de la méiose.

1. Au cours de la métaphase et de l'anaphase de la première division, la réaction au néotétrazolium comme la réaction au D. D. D. colorent très nettement les *fibres fusoriales*. Ce résultat confirme la présence de protéines sulfhydrilées dans le fuseau (5). L'hypothèse proposée par Rapkine (6) est donc vérifiée aussi bien par la microchimie, mais sur des appareils fusoriaux isolés d'œufs d'Oursin (Mazia) (7), que par la cytochimie sur la cellule *in situ*.

La réaction au noir Soudan B, même après oxydation permanganique, est toujours restée négative pour les fibres fusoriales.

2. A la fin de l'anaphase, on voit se constituer un phragmoplaste nettement *lipoprotéique.* Il semble correspondre à une condensation équatoriale des fibres fusoriales, et il se ramasse vers la zone mitoyenne où apparaît, d'une extrémité à l'autre de la cellule, une cloison *ponctuée* formée de granulations également lipoprotéiques. C'est la cloison intermédiaire ou lamelle moyenne qui va contribuer à la formation de la membrane cellulaire.

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Fixation au liquide de Bouin. Appareil fusorial au cours de la première division méiotique de *Tradescantia reflexa*. Coloration au néotétrazolium. Grandissement final (G × 1900).

Fig. 2. — Fixation au liquide de Bouin. Microspores de *Tradescantia reflexa* après une réaction au néotétrazolium classique. Grandissement final (G × 1100).

Fig. 3. — Fixation au liquide de Bouin. Microspores de *Tradescantia reflexa*. Coloration au néotétrazolium après extraction des lipides. Grandissement final (G × 1100).

3. Au stade des tétrades, l'étude histochimique des membranes intercellulaires les montre composées de deux régions :

a. La lamelle moyenne est intensément colorée par la réaction au noir Soudan et la réaction au néotétrazolium, elle apparaît alors sous forme d'une succession de petits granules; elle est colorée en rose par le rouge de ruthénium et semble se continuer avec la membrane périphérique des microspores. La réaction de Chevremont, la réaction au D. D. D. sont plus faiblement positives.

Le témoin à la pyridine pour les lipides, le témoin à l'acide monoiodacétique pour les protéines sulfhydrilées sont bien négatifs.

Cette cloison qui contient de la pectine, contient donc également des lipoprotéines sulfhydrilées.

b. La membrane néoformée est colorée en gris-noir par le noir Soudan et en pourpre par le néotétrazolium mais moins intensément qu'au niveau de la lamelle moyenne. Cependant, elle n'est colorée ni par la réaction de Chevremont et Frédéric (précédée d'un passage à la pyridine), ni par la réaction au D. D. D.

Le témoin après extraction des lipides à la pyridine pour la coloration au noir Soudan est négatif. Elle contient donc certainement des lipides.

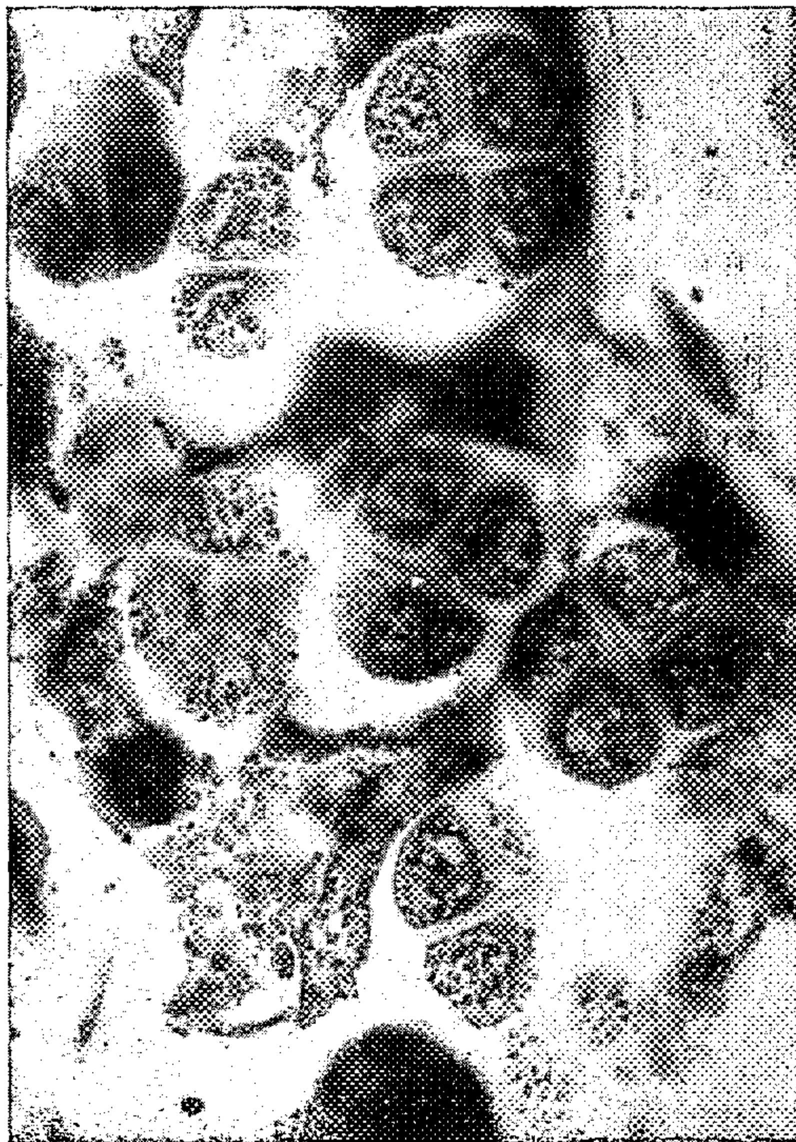
Or, en faisant comme d'habitude un témoin à l'acide monoiodacétique avant la coloration au néotétrazolium, nous avons constaté que cette membrane restait positive.

Pour expliquer ces résultats divergents obtenus dans la recherche des protéines sulfhydrilées, nous avons supposé que les lipides de la membrane pouvaient contenir des groupements réducteurs qui transforment le sel de diazonium en formazan. La négativité de la réaction de Chevremont et Frédéric s'expliquerait par le passage préalable des lames à la pyridine.

1







2

3

Nous avons alors précédé la réaction au néotétrazolium d'une extraction à la pyridine à 60° pendant 24 h. Cette fois, la membrane était négative. Si elle est riche en lipides, elle ne contient probablement pas de protéines sulfhydrilées.

La réaction au néotétrazolium sur coupes à la paraffine et à pH 8,8 peut donc témoigner non seulement de groupements —SH liés aux protéines, mais aussi de certains lipides.

En résumé, nous avons pu mettre en évidence par l'histochimie la présence de protéines sulfhydrilées dans le fuseau de *Tradescantia reflexa*. Nous avons constaté la présence de lipoprotéines sulfhydrilées dans le phragmoplaste comme dans les granulations pectiques de la lamelle moyenne. Ces faits semblent témoigner d'une même filiation entre ces différentes structures de la méiose.

(*) Séance du 16 juin 1958.

(1) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1098.

(2) A. E. Mirsky et Ris, *J. Gén. Physiol.*, 34, 1951, p. 475-492.

(3) R. J. Barrnett et A. M. Seligman, *Science*, U. S. A., 116, 1952, p. 323-327.

(4) Les chromosomes méiotiques du Criquet (*Locusta migratoria*) et du Triton (*Triturus cristatus*), les bandes du « chromosome géant » du Chironome, sont également positifs après cette réaction, mais avec moins d'intensité que chez *Tradescantia reflexa*. Dans tous ces cas, l'examen des coupes traitées simplement par le sel de diazonium, dernier temps de la méthode de Barrnett et Seligman, démontre que la coloration des chromosomes n'est pas liée à une azo-réaction d'amino-acides aromatiques.

(5) R. J. Barrnett, *Texas Repts. Biol. and Med.*, 13, 1955, p. 611-622.

(6) L. Rapkine, *Ann. Phys. et Physicoch. Biol.*, 7, 1931, p. 382-418.

(7) D. Mazia, *Sympos. Soc. exp. Biol.*, 34, 1955, p. 335-357.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés, 105, boulevard Raspail, Paris, 6e.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la vitesse de croissance d'une Rhodophycée monocellulaire marine, le* Rhodosorus marinus *Geitler, cultivée en milieu synthétique*. Note (*) de M. **Georges Giraud**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Le *Rhodosorus marinus* (Porphyridiales) peut être cultivé dans un milieu purement synthétique. La vitesse de croissance est alors très rapide dans des limites étroites de température et de pH.

Peu d'algues marines ont été cultivées jusqu'à présent dans des conditions nutritives bien définies, c'est-à-dire en eau de mer artificielle.

Les cultures qui ont permis d'obtenir une croissance importante, concernent des Algues monocellulaires appartenant aux Chlorophycées (*Platymonas*, *Brachiomonas*), aux Chrysophycées ou aux Diatomées marines (1), (2).

Il faut y ajouter une Rhodophycée, très euryhaline, le *Porphyridium*

cruentum Naeg. (= *Porphyridium marinum* Kylin), utilisée dans de nombreuses études de physiologie (pigments; photosynthèse) [3].

J'ai pu isoler une souche d'une autre Porphyridiale, le *Rhodosorus marinus* Geitler, à partir d'une colonie développée en cristallisoir dans de l'eau de mer de Banyuls, et faire l'étude de ses caractéristiques de croissance, depuis 3 ans, dans des conditions bien définies.

Cet organisme se conserve dans un milieu pauvre en aliments nutritifs tel que le milieu A : NO_3Na : 0,12 g/l; PO_4HNa_2 : 0,02; citrate de fer : 0,0003. Mais il croît très rapidement dans des milieux beaucoup plus riches, semblables à ceux utilisés dans la culture des Chlorophycées d'eau douce, tel le milieu de Tamiya dilué 2 fois ou encore le milieu A concentré 10 fois, l'un ou l'autre additionné d'oligo-éléments selon la formule d'Hutner diluée 4 fois [4].

Les sels des milieux précédents sont ajoutés par exemple à de l'eau de mer, mais celle-ci peut être remplacée sans inconvénient par le milieu artificiel d'Harvey [5], ce qui permet d'utiliser un milieu de culture strictement synthétique [6].

La formule finalement adoptée, inspirée des milieux précédemment cités, est la suivante (en g/l) : ClNa, 25; SO_4Mg, $7H_2O$, 5; ClK, 1; Cl_2Ca, 1; NO_3Na, 2; PO_4HNa_2, 0,4; à laquelle s'ajoutent les oligo-éléments sous les formes suivantes (en mg/l) : BO_3H_3, 29; SO_4Zn, $7H_2O$, 22; SO_4Fe, $7H_2O$, 14; Cl_2Mn, $4H_2O$, 3,5; MoO_3, 1,5; SO_4Cu, $5H_2O$, 4; $(NO_3)_2Co$; $6H_2O$, 1.

Les sels des métaux lourds sont stabilisés en solution par adjonction d'acide éthylène-diamine-tétracétique (10 mg/l).

Le pH est ajusté à 7,8 par addition de quelques millilitres d'une solution de CO_3K_2 M.

Dans ces conditions une croissance rapide est obtenue grâce à un apport de CO_2 par barbotage d'air renfermant 0,5 % de ce gaz. Une forte agitation empêche la formation d'amas cellulaires et permet un éclairement homogène des cellules.

Les éclairements compris entre 5 000 et 10 000 lx sont très favorables. La température optimale de croissance du *Rhodosorus marinus* est de 20°C. Les cellules meurent en quelques heures au-dessus de 28°C et en 2 ou 3 jours à 25°C. Ces températures sont très inférieures aux températures mortelles pour les Chlorophycées d'eau douce.

Le tableau ci-joint indique les temps de génération dans différentes conditions de culture.

Les vitesses de croissance en eau de mer artificielle et en eau de mer naturelle sont comparables. Les temps de génération minimaux sont 3 à 4 fois inférieurs à ceux des chlorelles dans les mêmes conditions de température et d'éclairement.

Il est joint à titre de comparaison les temps de génération d'un *Platy-*

monas sp. de Roscoff, genre dont différentes souches ont été cultivées antérieurement et dont la croissance est plus rapide.

On peut constater que, pour un même milieu, l'inoculum le plus faible donne la vitesse de croissance la plus élevée.

Cultures de Rhodosorus marinus.

Temps de génération pour différentes conditions de milieux.
Comparaison avec *Platymonas sp.* Température, 20°C; éclairement, 10 000 lx.
e. m. s., eau de mer synthétique; s. n., sels nutritifs.

Milieux...	Eau de mer naturelle + s. n. + NO_3^-. a.	Eau de mer naturelle + s. n. + NO_3^-. b.	E. m. s. + s. n. + NO_3^-. a.	E. m. s. + s. n. + NO_3^-. b.	E. m. s. + s. n. + urée.	E. m. s. + s. n. + NO_3^-. sans Ca.	*Platymonas* E. m. s. + s. n. + NO_3^-.
Temps minimal de génération (h).......	31	39	48	58	63	118	21
Temps de génération, de 0 à 7 jours (h)...	58	79	59	84	89	162	37
Densités initiales Di...	0,75	1,5	0,6	1,5	1	2	0,2
Densités finales Df....	5,5	6,5	4,3	6	3,7	4,1	4,5
Df-Di..............	4,75	5	3,7	4,5	2,7	2,1	4,3

Les densités initiales et densités finales après 7 jours, différentes dans les expériences notées *a* et *b*, sont exprimées en millimètres cubes d'algues par centimètre cube de culture.

A quantité d'azote égale, l'azote nitrique est un aliment plus favorable que l'urée qui est nocive pour les cultures prolongées. La nocivité de l'urée peut être due à une libération de NH_4OH en milieu alcalin.

Le $SO_4(NH_4)_2$ s'est révélé très toxique.

L'absence d'ion Ca^{++} ralentit la vitesse de croissance. Les variations des quantités de phosphate entre 0,1 et 0,5 g/l ne l'affectent pas.

La réduction de la salinité de 50 % est mortelle pour les cultures, contrairement au *Porphyridium* et au *Platymonas*.

La constance de la réaction ionique du milieu est très importante.

Les cultures faites à pH 7,8, voisin de celui de l'eau de mer, croissent rapidement. Un pH inférieur à 7 est très défavorable.

Quoique le milieu synthétique ne comprenne que des sels minéraux, on ne peut affirmer que le *Rhodosorus marinus* n'exige pas de vitamines. En effet, en raison de l'importance des parois mucilagineuses des cellules, il est possible que des Bactéries se développent auprès des Algues et leur apportent des vitamines indispensables. Toutefois, on ne constate pas de développement bactérien apparent dans les cultures saines.

Dans ces conditions de culture on retrouve les exigences écologiques d'une algue marine qui doit se développer dans la zone infralittorale, dans une eau de salinité et de pH constants, à température peu variable et non en cuvettes supralittorales comme *Platymonas*.

(*) Séance du 16 juin 1958.

(1) L. Provasoli, J. A. Mc Langhin et M. R. Droop, *Arch. Mikrobiol. Dtsch.*, 25, 1957, p. 393.

(2) M. B. Allen, *Plant Physiology*, 31, 1956, suppl. XIX.

(3) E. I. Rabinowitch, *Photosynthesis, and related processes*, Interscience Publ., Inc. New-York, 1956, vol. 2, part. II.

(4) A. Moyse, *Ann. Biol.*, 32, 1956, p. 101.

(5) G. M. Smith, *Manual of phycology*, Chron. Bot. Co., Waltham, 1951.

(6) G. Giraud, *Bull. Soc. phycol. de Fr.*, 2, 1956, p. 5.

(*Laboratoire de photosynthèse du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette.*)

AGRONOMIE. — *Horimologie industrielle de la banane. Gaines et réseaux diénergiques.* Note (*) de M. **Alexandre Tsalpatouros**, présentée par M. Roger Heim.

Les entrepositaires-mûrisseurs de bananes qui appliquent les méthodes de traitements alternés (1), même grossièrement, diminuent le volume des « soldes » et des déchets en fin de maturation, jusqu'à le rendre nul. L'économie collective gagne ainsi environ 40 % de fruits de bonne qualité, car tel est le pourcentage de ces soldes et déchets que ces mêmes mûrisseurs étaient condamnés à subir dans le passé.

Nous avons vu (1) que l'homogénéisation d'un lot de régimes de bananes et l'acquisition d'une excellente qualité, tant biologique que commerciale à la maturation, nécessitaient des traitements administrés par « quanta complexes » ou « complexus ». Par ces vocables, nous tenons à signifier qu'il ne s'agit pas de simples rations ou doses, lesquelles contiennent la notion de divisibilité, mais de quantités pour lesquelles les termes adoptés impliquent en quelque sorte la notion d'unité minimale, impérieuse et indivisible.

Composition d'un complexus par la méthode des gaines et réseaux diénergiques. — Ayant enregistré un grand nombre d'observations, nous avons pensé à créer une méthode à l'aide de laquelle nous poursuivons nos études. Cette méthode est basée sur une théorie que nous schématisons seulement à grands traits dans cette courte Note.

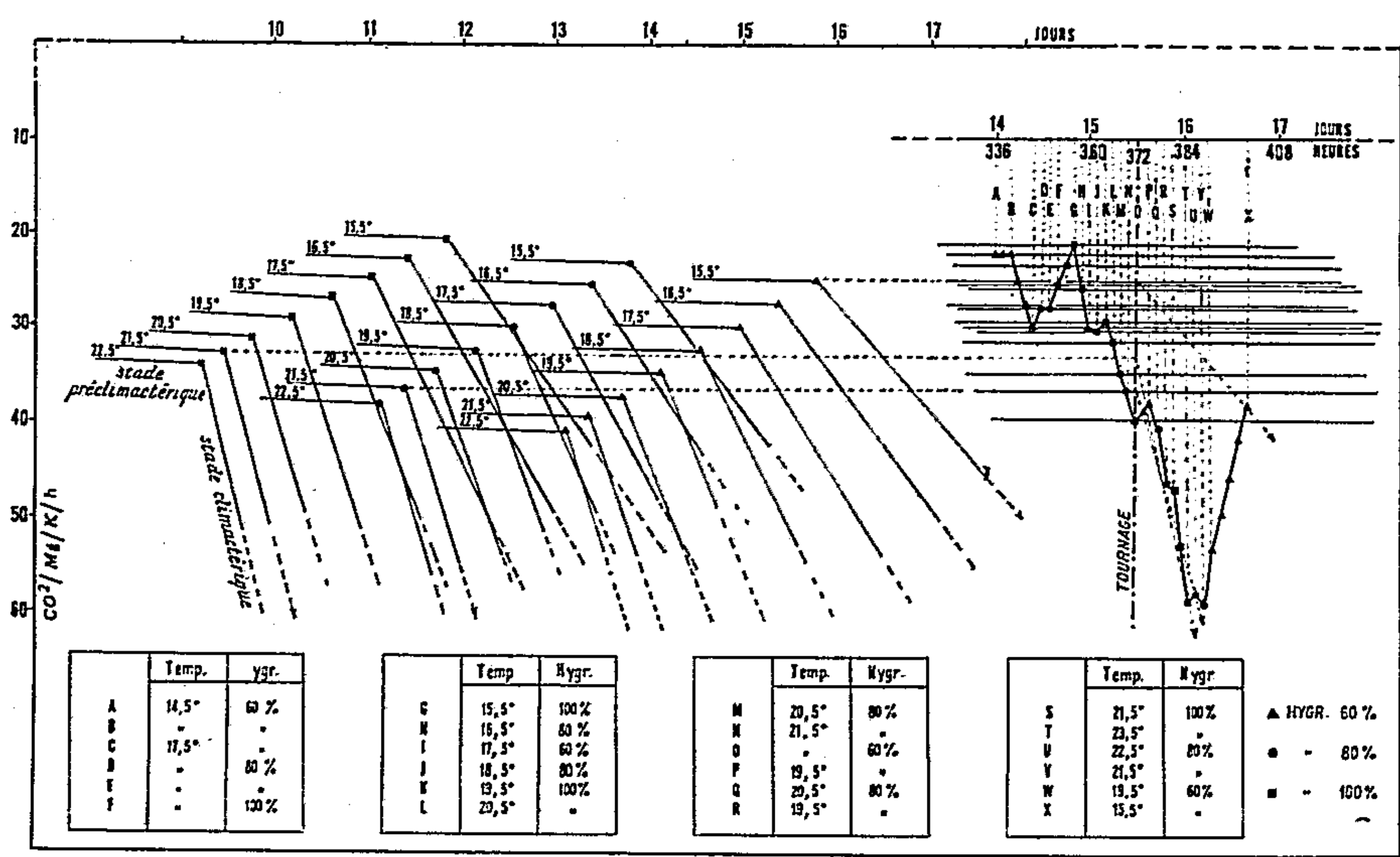
Un lot de régimes de bananes, non triés, donc hétérogènes, actifs ou inactifs à des degrés divers, arrivent dans un entrepôt pour être conservés et mûris. Le diagnostic posé et la température d'équilibre instantanée déterminée (2), imaginons que nous ayons réussi à réduire le degré hygrométrique du local à une valeur assez basse, non autrement précisée pour l'instant. Alors, avec une série de gicleurs appropriés, installés convenablement, nous recouvrons les fruits d'une pellicule d'eau, dont, ni la température ni le degré de pureté ne sont indiqués maintenant. Disposant d'une série de rampes à flamme de gaz contrôlée, nous introduisons avec discer-

nement le chauffage de la pièce. L'ambiance étant maintenue immobile (sauf par convection naturelle), nous lisons la température qui règne en différents lieux et constatons que celle-ci varie d'un point à un autre et que ses écarts, assez grands au début de l'observation, diminuent peu à peu, mais ne deviennent jamais nuls tant que nous demeurons dans l'immobilité. La pellicule d'eau cependant se transforme avec le temps en vapeur qui entoure chaque fruit d'un halo, prenant peu à peu l'allure d'une sorte d'auréole; les auréoles élémentaires se tiennent plaquées contre le fruit froid et inactif et, par contre, elles s'éloignent du fruit chaud et actif. A la longue, les unes et les autres fusionnent en une sorte de gaine, de forme grossièrement cylindrique, habillant chaque régime plus ou moins amplement suivant son degré d'activité. Chaque gaine se termine vers sa partie supérieure par une sorte de houppe, coiffant de près les régimes inactifs et s'allongeant au contraire au-dessus des régimes actifs ou activés. Si la distance entre le régime et le plafond n'est pas trop grande, la houppe acquiert vite l'aspect d'un champignon et ses extrémités retombent en parapluie. A la longue, en ambiance immobile et suivant la géométrie du chargement, les gaines viennent se greffer les unes aux autres pour donner naissance à un réseau rappelant un réseau de voies ferrées; enfin, sur celui-ci, viennent s'insérer des gaines analogues formées préalablement autour de chaque rampe de gaz allumée.

L'apparition de chaque élément du réseau ainsi décrit est certes fugace, mais il convient de retenir que, plus les régimes sont froids et inactifs, donc plus ils ont besoin d'être réactivés à cet instant en énergie et en substances, plus ils sont serrés de près par ce réseau que nous avons appelé « diénergique ». Il importe surtout de retenir la fonction que nous comptons lui faire exercer.

Les éléments du réseau sont constitués, pour commencer, de vapeur d'eau plus ou moins voisine de son point de rosée et sont dotés de perméabilité diélectrique différenciée que nous nous proposons de contrôler pour nous en servir. Les ions, créés, tant par les régimes actifs que par les flammes de nos rampes, qui y diffusent, les rendent immédiatement conducteurs. Les écarts de température entre les différents points du milieu en période d'immobilité, créent des chutes de potentiel, que nous pouvons d'ailleurs favoriser en utilisant sciemment des barres, tiges, chaînes, esses ou crochets de suspension composés de métaux différents, sans parler, ni d'introduction préméditée de plaques ou pièces métalliques quelconques de natures différentes, ni de création de champs électriques artificiels. Les éléments du réseau nous permettent ainsi de moduler le pH du micro-milieu et de provoquer ainsi l'intervention de différentes enzymes qui contrôlent la vitesse des réactions que nous désirons initier préférentiellement. Notre réseau remplit alors une fonction « diazymotique ».

Les gaines composant notre réseau diénergique sont porteuses et transporteuses d'énergie thermique. Les processus de conduction et de convection, qui sont presque inséparables dans notre entrepôt, jouent à l'instant considéré, avec prédominance en faveur des régimes inactifs; quant au processus de rayonnement, étant donné que la concentration du gaz carbonique dans le réseau n'est pas négligeable à cet instant, il intervient grâce au réseau pour amener l'énergie rayonnée à pied d'œuvre, à petite portée des fruits que nous désirons activer. Les substances volatiles émises par les régimes actifs et les produits de combustion du gaz, portés par les « voies » du réseau, sont dispensés aux régimes inactifs par le même mécanisme. Ces mêmes voies, en venant lécher les fruits retardataires, leur abandonnent la petite quantité de mouvement dont elles sont porteuses.



Tout se passe comme si les régimes actifs ou déjà activés, avec l'aide des rampes de gaz, parvenaient à amener les fruits handicapés à un niveau d'activité métabolique plus élevé, cependant qu'eux-mêmes se contentent presque de marquer le pas.

Si, en initiant un brassage ménagé, nous permettons alors à une partie des ions gazeux de se recombiner, pendant que les voies de notre réseau ne sont pas encore totalement brisées, nous achevons d'alimenter en ions gazeux les fruits faibles parce que nous avons modulé de cette façon la dilution ionique de leur micro-milieu. Notre « quantum » d'alimentation (1) est ainsi achevé et nous n'avons qu'à compléter notre complexus avec un brassage plus intense qui brise entièrement le réseau diénergique et ne permet plus que l'absorption du traitement précédent. On profitera du brassage pour rafraîchir avec grand ménagement. En effet, les réactions

que nous avons initiées à ce moment sont exothermiques et nous avons intérêt à éponger la chaleur dégagée pour en régler la poursuite. Suivant que nous sommes pressés de mûrir ou désireux de prolonger la conservation, le tout sans nuire à l'homogénéisation, nous réglerons notre refroidissement en conséquence.

Nous voyons de la sorte que la notion commune de temps-durée s'estompe en partie pour être remplacée par la notion de fréquence avec laquelle nous administrons des complexus de traitements sciemment organisés.

Sur le graphique ci-dessus, nous avons tracé un itinéraire obtenu avec un de nos lots habituels [1]. Nous avons mouillé aux points B, C, E, H, I, J, M, P, et, tout en obtenant une qualité excellente, nous avons mûri ce lot en 62 h, alors que le lot témoin, traité sans cette précaution, nous a demandé 96 h.

(*) Séance du 16 juin 1958.
(1) *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 2404.
(2) *Comptes rendus*, **245**, 1957, p. 1746.

PHYSIOLOGIE. — *Diabète rénal en « hypothermie provoquée »*. Note (*) de MM. **Jean Malmejac, Georges Neverre, Michel Bianchi, Claude Malmejac** et **Richard Fredenucci**, présentée par M. Robert Courrier.

Un abaissement de la température centrale jusqu'à 20°C réduit considérablement la sécrétion urinaire. Avant la forte oligurie à partir de 25-26°C, l'urine, dont la sécrétion est enregistrée goutte à goutte depuis les uretères, se charge en sucres réducteurs. La glycémie restant normale on assiste à l'apparition d'un véritable « diabète rénal » d'ailleurs réversible lors du réchauffement du chien.

La sécrétion urinaire diminue progressivement chez le Chien en hypothermie [A. Juvenelle et coll., 1953 [1]; J. H. Talbot, 1951 [2]; R. de Vernejoul et coll., 1954 [3]], mais il est fréquent d'observer une nette reprise de cette sécrétion entre 30-24° C : elle précède alors l'arrêt de l'activité rénale qui se produit à 19-20° C [J. Malmejac, G. Neverre, Cl. Malmejac et R. Fredenucci, 1958 [4]]. Un tel fait relèverait-il d'une dissociation possible, dans les effets du refroidissement, entre la filtration glomérulaire et la réabsorption tubulaire ?

On admet, d'une manière générale, en se basant sur les résultats de clearances de la créatinine, de l'inuline, du Diostrast ou de l'Umbradil en hypothermie que la diminution progressive de l'activité rénale affecte filtration et réabsorption [A. Juvenelle et coll., 1953 [1]; A. Bergstrandt et G. Sterky, 1954 [5]; B. Schmidt-Nielsen et R. P. Forster, 1954 [6], etc.]. L. B. Page et coll., 1955 [7] insistent sur le fait que la vitesse de filtration glomérulaire diminue en fonction sensiblement linéaire de la température

rectale. De leur côté, A. Bergstrandt et G. Sterky, 1954 ([5]) signalent que les troubles de l'activité tubulaire déjà étudiés par F. R. Winton et L. E. Baylin, 1948 ([8]) sont les plus prolongés....

Nous avons abordé cette étude en nous basant sur le passage éventuel de sucres réducteurs dans l'urine éliminée. La réabsorption glucidique par les tubes est le fait de mécanismes complexes [E. Lundsgaard, 1933 ([9]); H. M. Kalchar, 1937 ([10]); F. Lipman, 1941 ([11]); D. J. Lowell et coll., 1953 ([12])] vraisemblablement plus vulnérables que ceux qui interviennent au niveau des glomérules. S'il en est réellement ainsi un « diabète rénal » devrait se produire en hypothermie. C'est ce que confirme l'expérience.

Nous avons abordé cette étude chez le Chien refroidi par méthode physique, sous anesthésie à l'éther et en maintenant artificiellement une hyperventilation sous oxygène pur. C'est là, ainsi que nous l'avons montré, la meilleure technique pour atteindre, chez le Chien, une température centrale de 18-20° C sans qu'il se produise de fibrillation cardiaque (J. Malmejac, P. Plane et. Cl. Malmejac, 1956) ([13]). Les deux uretères sont cathétérisés dans leur partie basse et le débit rénal est enregistré *d'une manière continue* à l'aide d'un compte-goutte de Rothlin. Les échantillons d'urine sont prélevés, soit pour des dosages « indicatifs », goutte par goutte, pour mieux surprendre le moment de l'apparition du sucre (à l'aide d'un papier indicateur utilisant le système enzymatique glucose oxydase-peroxydase : « Sucrindex » des Laboratoires Roussel), soit pour dosage chimique des sucres réducteurs, par la technique de N. Nelson, 1944 ([14]), application colorimétrique de la méthode de Somogyi. Dans le même temps, des prélèvements sanguins sont effectués pour glycémie (par cette même technique) ([15]).

L'urine émise contient généralement des sucres réducteurs au-dessous de 28-30° C. Leur taux ([16]) augmente *rapidement*; il peut atteindre 20 à 25 g/l dans des cas où la glycémie ne subit que de très faibles oscillations et reste basse ou voisine de la normale : 1,06 à 1,17 °/₀₀. La glycosurie s'installe donc *sans hyperglycémie.*

Lors du réchauffement, l'élimination sucrée urinaire est encore observée au-dessus du seuil thermique pour lequel elle a débuté. Elle ne régresse, le plus souvent, qu'après que la température centrale est remontée à la normale. En fait, le réchauffement dans un bain chaud à 40° C est rapidement conduit alors que la sécrétion urinaire, qui est complètement tarie à 19-20° C, ne se rétablit que très progressivement.

Le diabète rénal qui se produit en hypothermie provoquée, net au-dessous de 25° C, souligne l'existence, nous semble-t-il, d'une dissociation entre fonctions de filtration glomérulaire et de réabsorption tubulaire. Sous l'influence du refroidissement, la réabsorption glucidique dont la réalisation exige de délicates réactions chimiques, est plus profondément

troublée que la filtration surtout assujettie aux variations de la pression artérielle. Ainsi doit s'expliquer la production d'un véritable « diabète rénal » (la glycémie est normale) d'ailleurs transitoire et progressivement corrigé après le réchauffement.

(*) Séance du 9 juin 1958.

(1) A. Juvenelle, D. Norberg, J. Lind, A. Bergstrandt et C. Wejelins, *J. Physiol.*, Paris, 45, 1953, p. 633.

(2) J. H. Talbot, *Cold injury*, J. Macy found, New-York, 1951.

(3) R. de Vernejoul, H. Metras, P. Ottavioli, E. Jean et R. Courbier, *Presse Méd.*, 62, 1954, p. 1679.

(4) J. Malmejac, G. Neverre, Cl. Malmejac et R. Fredenucci, *C. R. Soc. Biol.*, 1958 (sous presse).

(5) A. Bergstrandt et G. Sterky, *Acta Physiol. Scand.*, 31, 1954, p. 13.

(6) B. Schmidt-Nielsen et R. P. Forster, *J. Cell. Comp. Physiol.*, 44, 1954, p. 233.

(7) L. B. Page, R. Kupsinel et J. W. Adams, *Amer. J. Physiol.*, 181, 1955, p. 171.

(8) F. R. Winton et L. E. Bayliss, *Human Physiol.*, Churchill, London, 1948.

(9) E. Lundsgaard, *Biochem. Z.*, 264, 1933, p. 209.

(10) H. M. Kalchar, *Enzymologia*, 2, 1937, p. 47.

(11) F. Lipman, *Advances Enzymol.*, 1, 1941, p. 99.

(12) D. J. Lowell, S. A. Greenspon, C. A. Krakower et J. A. Brain, *Amer. J. Physiol.*, 172, 1953, p. 709.

(13) J. Malmejac, P. Plane et Cl. Malmejac, *J. Physiologie*, 48, 1956, p. 628.

(14) N. Nelson, *J. Biol. Chem.*, 153, 1944, p. 375.

(15) Signalons que les conditions expérimentales où nous nous plaçons, les hyperglycémies (d'ailleurs très modérées de l'ordre de 1,20 à 1,50 ‰) sont rares. Il ne se produit d'ailleurs pas d'hyperactivité médullo-surrénale (J. Malmejac, 1958).

(16). Les quantités d'urine émises sont réduites : la concentration est élevée.

(*Laboratoire de Physiologie, Faculté de Médecine, Alger.*)

PHYSIOLOGIE. — *Sur la mise en jeu des centres hémorégulateurs hypothalamiques.* Note (*) de M. **Marcel Avarguès**, présentée par M. Robert Courrier.

Chez le Chien, l'injection de glycogène détermine une nette granulocytose neutrophile. En perfusion endocavitaire cérébrale, le glycogène déclenche des effets sanguins semblables, associés à une lymphopénie. Chez le Rat blanc, l'injection intrapéritonéale et, chez le Chien, l'injection intracarotidienne d'un lysat de granulocytes entraînent une augmentation du nombre des granulocytes neutrophiles, avec formes immatures.

Divers auteurs ont mis en évidence l'existence, principalement dans l'hypothalamus, de centres nerveux contrôlant la production des cellules sanguines et, plus spécialement, des granulocytes : G. Rosenow (1928) (7), F. Hoff (1936) (4), T. Aburaya (1937) (1). D'autres recherches ont porté sur le rôle des facteurs nerveux et endocrinien dans la stimulation de la

granulopoïèse. Nous avons nous-même abordé ce problème [3] et avons envisagé les mécanismes de mise en jeu des centres hémorégulateurs.

La stabilité sanguine, chez les Mammifères, nous a suggéré l'hypothèse d'une régulation du nombre des granulocytes, seuls retenus dans nos recherches, par un mécanisme humoral, les produits de destruction de ces cellules agissant sur les centres diencéphaliques. Ainsi, à une lyse granulocytaire intense correspondrait une production accrue et compensatrice.

Les données sur la cytochimie des granulocytes ne sont pas abondantes. A. Aschkenazy (1949) [2] note que les produits de leur destruction sont, pour les protides, ceux des nucléoprotéines. G. B. Wislocki et E. W. Dempsey (1946) [13] signalent la présence spécifique dans les granulocytes neutrophiles de glycogène. R. Wagner (1947) [11] en précise le taux : 4,23 μg par million de cellules. M. Wachstein (1948) [10] signale en outre la présence de phosphatase alcaline et l'existence de traces de glycogène dans les plaquettes.

H. Staub, K. Mezey et H. Golandas (1938) [8] notent que l'injection de glycogène chez le Chien au taux de 0,07 à 0,28 g/kg détermine une leucopénie par lymphopénie, bien qu'une granulocytose soit simultanément observée. H. Widmann (1951) [12] obtient des effets semblables chez le Cobaye après injection de glycogène au taux de 500 mg/kg.

Nous avons réalisé, chez le Chien, des expériences d'injection intra-artérielle de glycogène en solution dans du sérum physiologique; 20 cl d'une solution à 5 dg/l sont injectés dans l'artère carotide, soit une dose de 2 mg/kg pour un animal de 5 kg. Une sensible neutrophilie est déclenchée. Elle atteint, en moyenne de cinq expériences, 210 % du nombre initial, le nombre total de leucocytes augmentant de 80 à 98 %. Le maximum des effets est noté 4 ou 5 h après l'injection.

Nous avons également recherché l'action du glycogène par la technique de perfusion endocavitaire cérébrale, décrite par I. Leusen (1948) [5] et par J. M. Verstraeten (1950) [9]. Le liquide de perfusion, lui-même sans action sur l'équilibre sanguin, est additionné de glycogène au taux de 2 dg/l. Un débit de 5 cl/mn est établi pendant 25 mn. Une nette granulocytose neutrophile est observée, 50 % du nombre initial en moyenne, associée ici à une légère lymphopénie.

Nous avons poursuivi nos recherches en étudiant les effets des produits complets de la lyse des granulocytes. Leur séparation est réalisée par la méthode de R. Robineaux et J. Lebrun-Pagès (1950) [6]. La sédimentation est accélérée par la polyvinylpyrrolidone en solution à 3,5 % (Subtosan). Les granulocytes sont séparés par centrifugation du plasma et mis en suspension dans du sérum physiologique neutre. Cette suspension est alors soumise à une centrifugation à 6 000 t/mn pendant 45 mn, puis conservée de 12 à 18 h à 4°. Dans certains cas, avec des effets ultérieurs

semblables, nous avons réalisé la suspension dans de l'eau distillée neutre, l'isotonie étant rétablie avant l'injection du lysat à l'animal.

Chez le Rat blanc, l'injection intrapéritonéale d'une telle suspension de granulocytes lysés ou altérés, séparés de 2 cl de sang, détermine un accroissement du nombre total des leucocytes allant de 55 à 87 %, 6 à 8 h après l'injection. Le nombre des hématies demeure à peu près inchangé. La formule sanguine traduit une granulocytose de type neutrophile atteignant 43 % en moyenne de huit expériences. Une faible lymphopénie lui est associée.

Chez le Chien, l'injection intracarotidienne d'un lysat de granulocytes séparés de 200 cl de sang provoque, après 4 h, une nette leucocytose qui atteint en moyenne 185 % du nombre initial. La formule sanguine montre un accroissement du pourcentage des granulocytes qui passe, en moyenne, de 71 à 89 %. Cette granulocytose, de type neutrophile, s'accompagne d'une déviation vers la gauche des tableaux d'Arneth.

En conclusion, ces diverses expériences semblent montrer la sensibilité des centres régulateurs de la production des granulocytes aux produits de la destruction de ces éléments, et apportent des arguments favorables à l'hypothèse envisagée.

(*) Séance du 9 juin 1958.

(1) T. Aburaya, *J. Chosen Med. Assoc.*, 27, n° 10, 1937, p. 68-69.
(2) A. Aschkenazy, *Exp. Ann. de Biochimie Méd.*, 1949, p. 309-387.
(3) M. Avargues, *Recherches sur la régulation de l'activité leucopoïétique de la moelle osseuse*, *Thèse de Sciences naturelles*, Université de Paris, n° 3, 1956, p. 820.
(4) F. Hoff, *Fortschr. Neurol.*, 8, 1936, p. 299-325.
(5) I. Leusen, *Arch. int. Pharmacodyn.*, 75, 1948, p. 422-424.
(6) R. Robineaux et J. Lebrun-Pagès, *Sang*, 21, n° 7, 1950, p. 658-664.
(7) G. Rosenow, *Verh. Deutsch. ges. inn. Med.*, 1928, p. 385-388.
(8) H. Staub, K. Mezey et H. Golandas, *Klin. Wschr.*, 2, 1938, p. 1501-1506.
(9) J. M. Verstraeten, *Rev. Belge de Pathol. et de Med. experiment.*, 20, n° 1, 1950, p. 1-21.
(10) M. Wachstein, *J. Lab. clin. Med.*, 31, 1946, p. 1-17.
(11) R. Wagner, *Blood*, 2, 1947, p. 235-243.
(12) H. Widmann, *Z. ges. inn. Med. Grenzgeb. Deutsch.*, 6, n° 7-8, 1951, p. 212-219.
(13) G. B. Wislocki et E. W. Dempsey, *Anat. Rec.*, 96, 1946, p. 249-277.

(*Laboratoire de Physiologie, Faculte de Médecine, Alger*).

PHYSIOLOGIE. — *Spermatogenèse du Verdier obtenue, en hiver, par l'éclairement artificiel ou l'injection d'hormones.* Note (*) de MM. **Raymond Ferrand** et **Léon Vaugien**, présentée par M. Léon Binet.

Le Verdier (*Ligurinus chloris* L.) est un oiseau nidicole commun en toutes saisons dans l'Ouest de la France. Il niche en avril, mai, juin et

juillet. Le cycle sexuel des mâles est traduit par les poids testiculaires suivants recueillis sur des individus capturés à des dates échelonnées : 0,8 à 1,7 mg en automne; 1,2 mg en janvier; 4,1 mg en février; 18 mg en mars; 150 à 390 mg d'avril jusqu'à la fin de juillet; 5 mg en août.

En vue de déterminer l'influence de la durée du jour sur l'activité reproductrice du Verdier, 11 mâles au repos saisonnier ont reçu, à partir du 18 janvier, l'éclairement additionnel fourni par une ampoule électrique de 40 W fonctionnant entre 1 h 1/2 et 8 h 1/2 du matin.

Les mâles sacrifiés les 22 février et 25 mars manifestaient une intense activité génitale : le poids moyen des deux testicules atteignait 130 mg en février et 112 mg en mars; l'examen histologique de la gonade, par le procédé des frottis ou des coupes, révélait toujours la présence de nombreux spermatozoïdes. Par contre, les testicules des témoins captifs étaient de taille minime mais accusaient cependant une faible croissance dénotée par les pesées successives : 1,3 mg en janvier; 1,8 mg en février; 4,7 mg en mars. Ces résultats montrent l'importance de la durée du jour pour le déroulement du cycle reproducteur du Verdier.

Afin de rechercher si la lumière additionnelle donnée en janvier et février demeure ultérieurement nécessaire pour maintenir l'activité induite, trois mâles ont été replacés, le 24 février, dans les conditions naturelles d'éclairement. Ces oiseaux sacrifiés vers la fin de mars, un mois après la suppression de la lumière électrique, portaient des testicules actifs sensiblement aussi lourds que ceux des sujets toujours illuminés (moyenne 95 mg) et 20 fois plus volumineux que ceux des témoins captifs ayant constamment séjourné à la lumière du jour. Cette observation indique que la poursuite de l'éclairement additionnel n'est pas indispensable, en mars, pour entretenir la réaction qu'il a antérieurement provoquée.

La lumière artificielle paraît susciter le développement des testicules en stimulant la production des gonadotrophines hypophysaires. Effectivement, les injections d'une gonadotrophine étrangère — 50 U. I. de gonadotrophine équine administrées tous les trois jours durant trois semaines — entraînent la croissance des testicules; après un tel traitement institué en février, les glandes mâles atteignent 86 mg (extrêmes : 57; 128 mg) et possèdent toujours des spermatozoïdes.

Si la réponse testiculaire du Verdier relève bien d'une stimulation hypophysaire induite par l'illumination, est-il possible de concilier une telle explication avec le comportement apparemment paradoxal des mâles dont l'activité persiste en mars, en dépit de la suppression de la lumière artificielle qui l'a engendrée ? On pourrait invoquer une sorte d'activité « rémanente » du mécanisme gonadostimulant mais il semble plus plausible de penser que la durée naturelle des jours a atteint, en mars, une valeur suffisante pour entretenir le fonctionnement de ce mécanisme.

Cette présomption repose sur les arguments suivants :

— Les testicules des verdiers témoins, bien qu'ils soient encore réduits en mars, présentent néanmoins à cette époque une recrudescence nette de leur développement;

— Il a été relaté par P. H. Damste (1947) que des verdiers en activité saisonnière reviennent au repos prématurément si, en mai, ils sont placés dans l'obscurité (1);

— Des expériences analogues ont révélé que des chardonnerets, préalablement stimulés par l'illumination donnée en hiver, régressent s'ils sont astreints à 7 h quotidiennes d'éclairement, durée inférieure à celle des jours de mars (2).

La thyroxine peut aussi stimuler, en hiver, la spermatogenèse du Verdier : sept injections de 50 μ g, espacées de trois jours, provoquent, en février, un accroissement de sept fois du poids de la gonade; la majoration atteint 20 fois en mars (moyenne : 97 mg; extrêmes : 35; 182 mg) et aboutit alors à la formation de spermatozoïdes.

One dose de thyroxine trois fois plus forte entraîne un développement testiculaire moindre (68 mg) mais, par contre, déclenche la mue du plumage.

Ces données vérifient les expériences similaires réalisées avec plusieurs *nidicoles* : Moineau domestique, Serin des jardins, Pinson commun (3). Il est vraisemblable que la thyroxine exerce son effet en association avec la fonction gonadotrope hypophysaire, ainsi que les faits rapportés sur les espèces précédentes tendent à le démontrer.

Conclusions. — *a.* Le Verdier mâle soumis dès le milieu de janvier à un éclairement artificiel présente, en février et mars, une activité testiculaire complète.

b. La suppression de l'illumination, vers la fin de février, n'entraîne pas, durant le mois suivant, le retour au repos sexuel.

c. Les injections de gonadotrophine équine déclenchent en hiver, dans les conditions naturelles d'éclairement, le développement des testicules.

d. La thyroxine administrée en hiver stimule la spermatogenèse; son effet est particulièrement intense en mars, vers le début de la reprise saisonnière.

e. La lumière paraît exercer son action sexuelle par l'intermédiaire de la fonction gonadotrope hypophysaire; la thyroxine semble intervenir de concert avec cette fonction.

(*) Séance du 9 juin 1958.

(1) P. H. Damste, *J. exp. biol.*, 24, 1947, p. 20-35.

(2) L. Vaugien, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2253.

([3]) L. Vaugien, *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 88, 1954, p. 302; *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 205; P. Brisson, L. Vaugien, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 364.

(*Laboratoire de Biologie animale, Faculté des Sciences, Rennes.*)

NEUROPHYSIOLOGIE. — *Chambre étanche à liquide permettant, par annulation des pulsations cérébrales, la dérivation, par microélectrodes placées stéréotaxiquement, des potentiels cellulaires au niveau diencéphalique.* Note de MM. **Eduardo Oswaldo-Cruz** et **Pierre Aléonard**, présentée par M. Robert Courrier.

L'emploi de microélectrodes pour l'étude individuelle des neurones du cerveau nécessite un très haut degré de stabilité mécanique devant permettre à la microélectrode de garder une position fixe par rapport à la cellule étudiée; c'est dire que la stabilité doit être réalisée à quelques microns près.

Habituellement, les ouvertures pratiquées dans la boîte crânienne laissent voir des battements de la surface cérébrale, battements liés aux pulsations cardiaques et aux mouvements respiratoires. Lors de l'étude par divers auteurs d'unités cellulaires corticales, plusieurs procédés ont été utilisés pour réduire ces battements, le plus simple et le moins efficace étant le retrait du liquide céphalo-rachidien, principal transmetteur des pulsations. Le plus élaboré consiste à rétablir, après introduction de la microélectrode, les conditions hydrostatiques normalement présentes avant l'ouverture. Des appareils variés ont été proposés par Amassian ([1]), Li et Jasper ([2]), Philips ([3]), Davies ([4]), Mountcastle, Davies et Berman ([5]). Ces derniers auteurs ([4]), ([5]), partant de l'observation de Forbes ([6]) qui, le premier, reconnut que les battements disparaissent quand un système fermé, plein de liquide, coiffe l'ouverture crânienne, réalisèrent un système pratique permettant, dans d'excellentes conditions, les descentes d'électrodes dans le cortex cérébral. Pour les dérivations profondes (diencéphaliques) que nous entreprenions sous la direction de D. Albe-Fessard, nous avons, sur les conseils de celle-ci, cherché à réaliser un appareil analogue, mais adapté aux conditions de dérivation stéréotaxique imposées par notre travail. Une tentative analogue avait déjà été faite par Machne et Segundo ([7]), mais leur appareil nécessitait une nouvelle fixation du système clos avant chaque descente. Notre modification, au contraire, permet, le système clos étant fixé, d'opérer des déplacements latéraux de l'électrode, et par conséquent des descentes multiples.

Description. — L'appareil présenté ici (*fig.* 1) permet l'exploration de structures localisées entre les plans A + 2 et A + 23 (Atlas stétéotaxique du Chat) ayant des latéralités inférieures à 10 mm de chaque côté de la

ligne médiane. Il est utilisé avec l'appareil de Horsley-Clarke de construction française et un dispositif à vis micrométrique qui lui est normalement associé. Sur la pièce de descente verticale de ce dispositif, est fixée

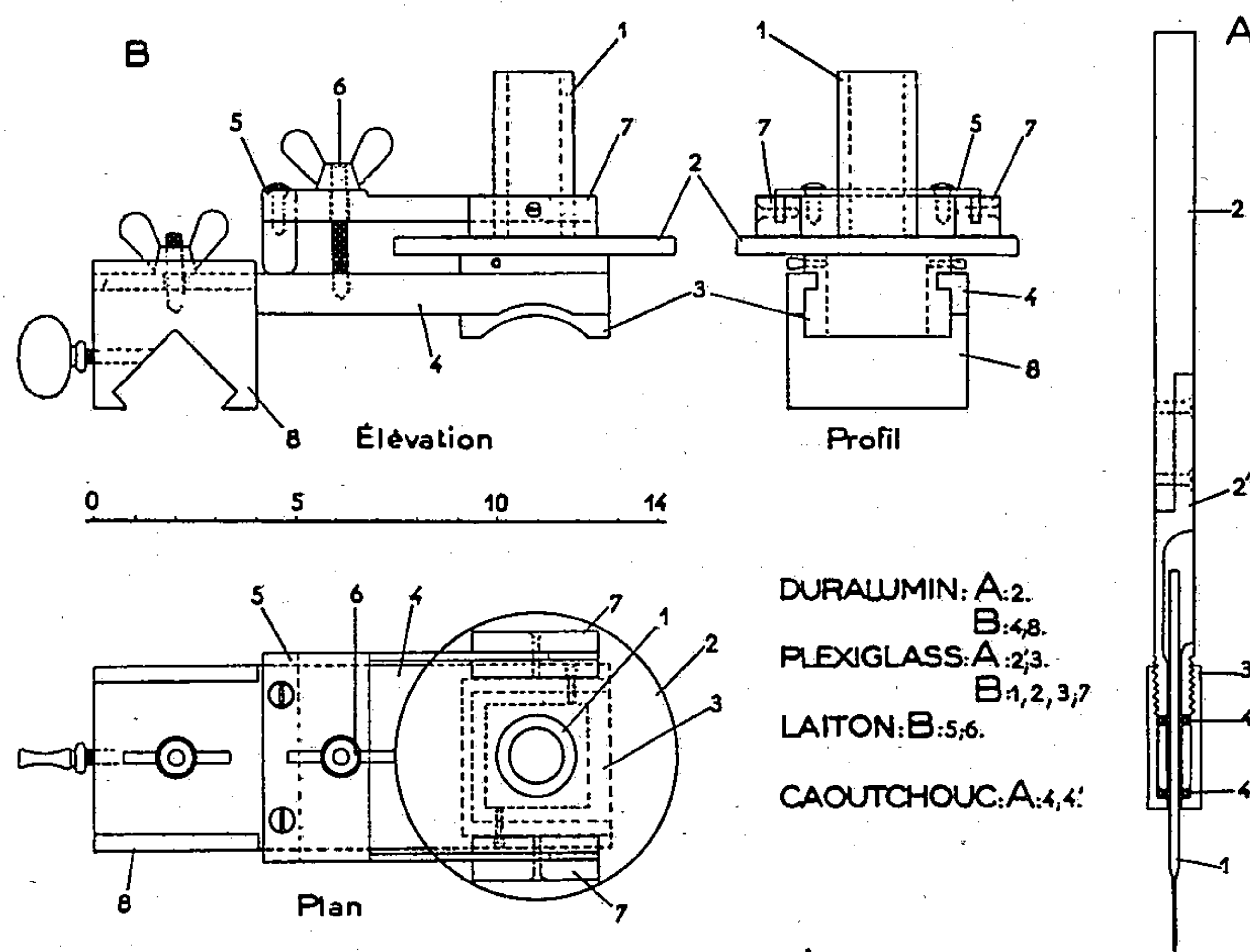


Fig. 1. — Dessin coté de l'appareil. *Voir* description dans le texte.

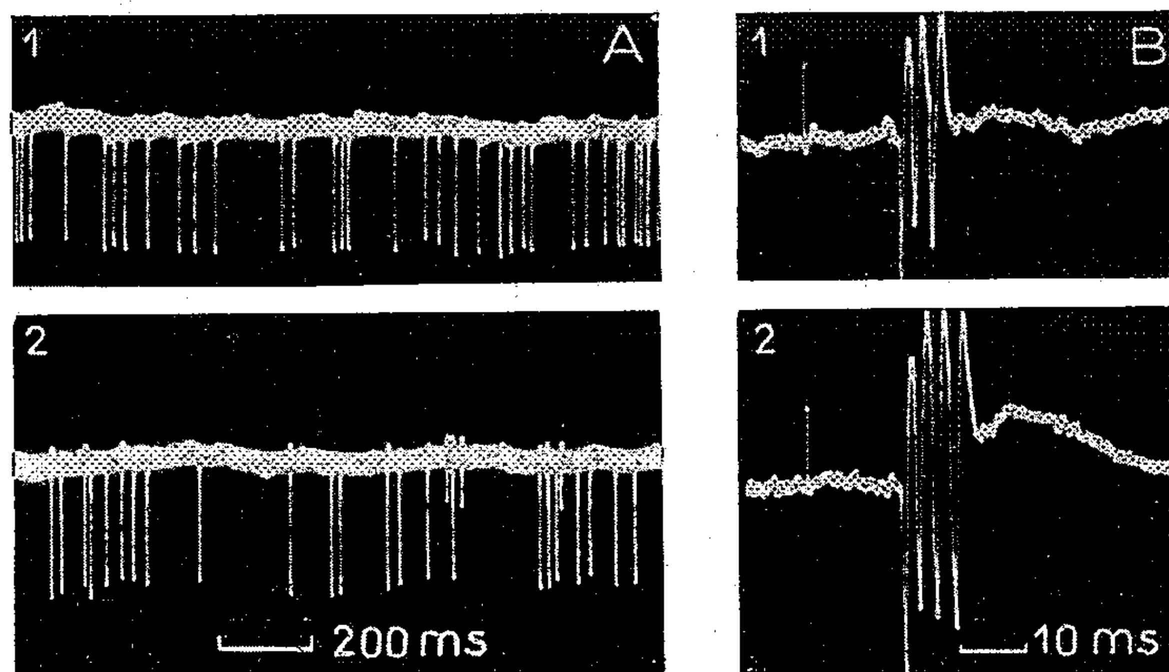


Fig. 2.

A. Une unité donnant des « pics » spontanées est observée chez un chat éveillé; 20 mn séparent les enregistrements 1 et 2.

B. Les réponses d'une même unité cellulaire lors de la stimulation du membre antérieur sont enregistrées à deux heures d'intervalle en 1 et 2.

une tige (A, 2, 2') portant un piston creux (A, 3) à l'intérieur duquel vient se fixer la microélectrode de verre (A, 1). Celle-ci est rendue solidaire du piston par l'intermédiaire de deux anneaux de caoutchouc (A, 4, 4') compri-

més au moment où l'on visse le piston (en A, 3) sur la tige porteuse. Le piston est introduit dans un corps cylindrique (B, 1) fixé à un disque de plus grand diamètre (B, 2) qui vient reposer, par sa face inférieure, comme un couvercle, sur les bords bien dressés d'une boîte carrée sans fond (B, 3) enchâssée dans une plaque métallique (B, 4) qui la lie au bras de l'appareil stéréotaxique. La surface de la boîte, et par suite son couvercle, sont ainsi maintenus parallèles au plan horizontal, ce qui assure en même temps la verticalité du système piston-électrode qui doit être rigoureuse.

Après l'ouverture crânienne désirée, la boîte sans fond est fixée sur l'os au moyen de ciment dentaire. L'enceinte étanche constituée par l'ensemble crâne-boîte de matière plastique transparente est alors refermé par le couvercle porteur du corps de piston. Ce couvercle est maintenu par un dispositif à ressort (B, 2). De surface largement plus grande que l'ouverture de la boîte, il permet des déplacements par glissements latéraux sans que l'étanchéité soit compromise. La perfection de l'étanchéité entre la boîte et son couvercle, ainsi qu'entre le corps de pompe et le piston, est assurée par de la vaseline. L'ensemble est rempli de liquide physiologique, une prise latérale permettant l'évacuation des bulles d'air et du liquide chassé par la descente du piston.

Nous avons pu, dans ces conditions, pratiquer des dérivations juxta-cellulaires de l'activité électrique d'un seul neurone pendant des temps assez longs, le maximum ayant été 2 h 40 mn chez un animal anesthésié au chloralose. Chez des animaux éveillés, et simplement paralysés au flaxédil après anesthésie opératoire à l'éther, les temps d'observation possible sont généralement moins longs; nous avons pu cependant étudier, dans ces cas, la même unité cellulaire pendant des temps compris le plus souvent entre 30 et 65 mn (voir *fig.* 2), ce qui est amplement suffisant pour effectuer les enregistrements utiles.

(1) V. E. Amassian, *E. E. G. Clin. Neurophysiol.*, 5, 1953, p. 415-438.
(2) C. L. Li et H. Jasper, *J. Physiol.*, 121, 1953, p. 117-140.
(3) C. G. Philips, *Quart. J. exp. Physiol.*, 41, 1956, p. 58-69.
(4) P. W. Davies, *Science*, 124, 1956, p. 179-180.
(5) V. B. Mountcastle, P. W. Davies et A. Berman, *J. Neurophysiol.*, 20, 1957, p. 374-407.
(6) H. S. Forbes, *Arch. Neurol. Psychiat.*, *Chicago*, 19, 1928, p. 751-761.
(7) X. Machne et J. P. Segundo, *J. Neurophysiol.*, 19, 1956, p. 232-240.

(*Laboratoire de Neurophysiologie comparée de l'École des Hautes-Études, 4, avenue Gordon-Bennett, Paris, 16e.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *La vascularisation de la région hypothalamo-hypophysaire chez l'Hippocampe.* Note de M. **Christian Da Lage**, présentée par M. Robert Courrier.

Il n'existe pas, chez l'Hippocampe, de vaisseaux reliant l'hypothalamus à l'hypophyse. En revanche, certains capillaires parviennent à l'adénohypophyse à travers la *pars nervosa* où ils pourraient s'être enrichis en neurosécrétat, et jouer ainsi un rôle dans les régulations hypophysaires. Il est possible qu'à ce mode de contrôle s'ajoute une régulation nerveuse directe, par des fibres émanant des noyaux préoptiques.

Depuis les travaux de Green et Harris ([1]), il est communément admis que, dans toute la série des Vertébrés, l'hypophyse est irriguée par du sang veineux provenant, par l'intermédiaire d'un système vasculaire porte, de l'éminence médiane de la neurohypophyse. C'est sur cette particularité, et sur le fait que le réseau capillaire primaire du système porte est en contact étroit avec des fibres neurosécrétoires hypothalamiques, que se fonde la théorie neuro-humorale d'un contrôle hypothalamique du fonctionnement adénohypophysaire.

La majorité des Téléostéens semble cependant faire exception à ce schéma général. Un travail récent de H. Legait ([2]) conclut à l'inexistence du système porte chez 12 Téléostéens d'eau douce étudiés par cet auteur.

Dans le cadre d'un travail d'ensemble sur la neurosécrétion diencéphalique de l'Hippocampe, nous avons été amené à étudier le mode de vascularisation du complexe hypothalamo-hypophysaire de ce Syngnathidé.

Quarante-six Hippocampes (*Hippocampus guttulatus* Cuv.) des deux sexes ont été injectés d'encre de Chine *in vivo* et par voie intracardiaque. Après fixation au formol salé à 10 %, 11 régions céphaliques ont été décalcifiées par l'acide trichloracétique, incluses à la paraffine et coupées en série à 15 μ dans les plans sagittal, transversal et horizontal. Les 35 autres régions ont été transparifiées selon la technique de Spalteholz ([3]) et examinées à la loupe binoculaire.

L'hypophyse de l'Hippocampe se distingue de celle de la plupart des Téléostéens par la présence d'une *pars nervosa* entourant le lobe principal sur presque toute sa surface, sauf dans les régions antérieure et inférieure. En outre, à la partie antéro-supérieure de la glande se trouve un lobe bien individualisé qui pourrait être l'équivalent du lobe céphalique de l'hypophyse des autres Téléostéens et semble spécifique de ce groupe.

Selon nos observations, la vascularisation du complexe hypothalamo-hypophysaire de l'Hippocampe se présente de la manière suivante :

1° Une ou deux artères de calibre moyen (30 à 50 μ) gagnent la région antérieure du tuber, immédiatement au-dessous du chiasma optique;

elles se divisent aussitôt en plusieurs rameaux qui fournissent une irrigation capillaire symétrique très riche aux deux noyaux préoptiques. Les veinules efférentes traversent la masse du diencéphale et se déversent dans le système veineux périphérique du cerveau.

2° Quelques artérioles de petit calibre (20 μ) atteignent, de chaque côté, l'hypophyse en deux endroits différents :

a. Certaines d'entre elles gagnent le lobe que nous avons décrit à la partie antéro-supérieure de la glande.

b. Les autres pénètrent dans la partie antéro-latérale du manchon neuro-hypophysaire qui coiffe le lobe principal et s'y ramifient, assurant à la neurohypophyse sa vascularisation propre; quelques-uns des rameaux ainsi formés s'enfoncent dans le parenchyme adénohypophysaire et s'y résolvent en capillaires. Les deux territoires vasculaires de l'adénohypophyse que nous venons de décrire sont en grande partie autonomes. Mais les veinules efférentes confluent à la partie antéro-inférieure de la glande en un gros tronc qui se dirige verticalement vers la base du crâne et se jette dans un lacis veineux lâche noyé dans le conjonctif dure-mérien, et tributaire des veines cardinales antérieures.

Nous n'avons observé aucune liaison vasculaire entre l'hypothalamus et l'hypophyse. Les quelques rares capillaires qui relient la région hypothalamique à la région hypophysaire sont des capillaires pie-mériens; ils demeurent superficiels et n'établissent de rapports ni avec le tissu cérébral, ni avec le complexe hypophysaire.

Il est possible que les vaisseaux qui parviennent au tissu adénohypophysaire par la neurohypophyse s'y soient enrichis en substances liées au neurosécrétat AF-positif; celui-ci est en effet abondant dans la *pars nervosa*, notamment autour des vaisseaux. Une telle disposition n'est pas sans analogie avec les contacts neurosécréto-vasculaires des Vertébrés supérieurs. Mais nous avons décrit d'autre part ([4]) des fibres neurosécrétoires émanant du noyau préoptique et pénétrant dans l'adénohypophyse, où elles s'insinuent entre les cordons de cellules glandulaires.

Le contrôle hypothalamique du fonctionnement hypophysaire pourrait donc s'exercer par deux mécanismes distincts : un mécanisme neurosécrétoire direct et un mécanisme neurosécréto-vasculaire distal.

([1]) J. D. Green et G. W. Harris, *J. Endocrinol.*, 5, 1947, p. 136-146.
([2]) H. Legait, *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1957 (sous presse).
([3]) W. Spalteholz, Leipzig, 1914.
([4]) C. Da Lage, *C. R. Assoc. Anat.*, 85, 1955, p. 361-366.

(*Laboratoire d'Histophysiologie du Collège de France.*)

RADIOPHYSIOLOGIE. — *Nouvelle méthode d'exploration de la digestion par capsule radio électrique ingérable.* Note (*) de M. **Maurice Marchal** et Mme **Marie-Thérèse Marchal**, présentée par M. François de Gaudart d'Allaines.

Les méthodes classiques d'exploration de la digestion présentent des inconvénients multiples. Il vient donc à l'esprit d'utiliser des méthodes électroniques modernes pour explorer la digestion.

Dans ce but, nous avons construit en 1955, une pastille ou capsule radioélectrique destinée à être déglutie par le malade et à donner des renseignements sur la physiologie des organes digestifs. C'est une application du répondeur passif de Magondeaux.

Dans cette méthode, un quartz portant sur chaque face des électrodes reliées à une antenne, est mis en oscillation par des impulsions de 1 ou 2 μs avec un intervalle de 1/25 000e de seconde, d'une fréquence égale à celle de sa fréquence de résonance ou sur un de ses harmoniques impairs. Dans l'intervalle des impulsions, le quartz continue à osciller et émet des signaux radioélectriques sur sa fréquence propre.

Nous avons modifié cet appareil industriel d'une façon importante.

1° L'ensemble a été placé dans une capsule ingérable en plastique de la dimension d'un comprimé d'aspirine. En conséquence :

2° Nous avons considérablement réduit le volume du quartz.

3° Au lieu de le mettre en liaison avec une antenne, nous avons relié les deux électrodes par une boucle électrique entourant directement le quartz.

4° Cette boucle est interrompue mais peut se refermer par son élasticité propre.

En interrompant la boucle, nous supprimons l'émission propre du quartz excité. Dès que la boucle se referme à nouveau, l'ensemble quartz-spire peut à nouveau osciller et ces oscillations électromagnétiques propres sont perçues à distance.

Le produit à éprouver sera inséré dans la coupure de la spire. On utilise par exemple, des protides ou des lipides solides, ou d'autres produits à volonté. En insérant un élément solide, on provoque l'ouverture de la spire, mais dès que cet élément à éprouver est digéré, la spire qui est élastique revient sur elle-même et ferme le contact de sorte que le quartz peut à nouveau osciller. Une variante est constituée en fixant le produit à éprouver à l'extérieur de la capsule. Dès la fin de la digestion, la pression ainsi exercée est supprimée et l'oscillation s'arrête. L'arrêt du signal extérieur indique donc dans ce cas, la fin de la digestion.

La capsule peut être repérée aux rayons X, grâce à une plaque en fer

doux ou aimantée ce qui, en plus, permet de la fixer de l'extérieur par un champ magnétique.

Technique d'exploration. — On insère entre les contacts métalliques la matière à éprouver. La pilule est absorbée par le sujet. Dès ce moment, on place le sujet dans un champ d'impulsions Radar de très faible intensité. Dès que le contact se ferme par suite de la digestion du produit interposé, le quartz devient émetteur d'ondes électromagnétiques.

Celles-ci déclenchent sur l'appareillage récepteur extérieur, un signal lumineux ou sonore. On peut donc connaître exactement le temps de la digestion pour les matières qu'on désire éprouver. On peut fixer le quartz par des aimants extérieurs dans l'estomac, le jéjunum, l'iléon ou le côlon.

D'autres explorations peuvent être faites, par exemple, les pressions internes du tube digestif, la température interne et le pH par simple modification de la capsule.

Depuis la création de notre capsule radioélectrique autoémettrice en 1955 (1), d'autres pilules ou pastilles radioélectriques ont été créées, en particulier, en Allemagne et aux États-Unis fin 1957, mais celles-ci sont beaucoup plus volumineuses car elles sont constituées par un émetteur classique avec pile et transistor. D'autre part, leur vie est limitée à la durée de la pile et leur prix de revient est élevé alors que notre dispositif ne connaît aucun de ces inconvénients.

Rappelons que notre dispositif a la dimension d'un comprimé d'aspirine. Il est donc dégluti sans aucune difficulté.

(1) Brevets francais et étrangers, 1950.
(*) Séance du 16 juin 1958.

NUTRITION. — *Influence de l'auréomycine sur les échanges respiratoires du Rat blanc.* Note (*) de M. **Jean Abraham**, Mlle **Odette Champigny** et M. **Raymond Jacquot**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Chez le Rat en croissance, l'auréomycine utilisée avec un régime à base de farine blanche additionnée de lysine, élève la valeur du Q. R. et abaisse la consommation d'oxygène par unité de gain de poids. L'effet de croissance de cet antibiotique va donc de pair avec une formation accélérée de lipides et une épargne de la dépense énergétique.

Les antibiotiques, améliorant la valeur de croissance de régimes carencés, semblent en quelque sorte compenser le déficit de tel ou tel métabolite essentiel : vitamines, substances minérales. On en a déduit que les anti-

biotiques exerçaient une action d'épargne à l'égard de certains besoins spécifiques. Or, tous ces besoins sont fonction du besoin primordial de l'organisme, à savoir le besoin énergétique. Peu de travaux ont été consacrés à l'influence des antibiotiques sur la dépense calorique. Nous citerons Ludvigsen et Thorbek ([1]) qui signalent chez le Porc une diminution de cette dépense sous l'action de l'auréomycine.

D'autre part, en favorisant le gain de poids, les antibiotiques agissent nécessairement sur la lipogénèse, puisque le taux des lipides corporels est d'autant plus élevé que l'animal pèse plus lourd. Dans des conditions particulières, il a même été démontré chez le Rat que le bénéfice pondéral imputable aux antibiotiques correspondait presque uniquement à un engraissement précoce [Calet ([2]), ([3])]. Cette influence — secondaire ou immédiate — sur la lipogénèse doit donc se traduire au niveau du quotient respiratoire.

C'est à partir de ces données que nous avons entrepris d'étudier les effets des antibiotiques sur les échanges respiratoires.

Les essais ont porté sur le Rat en croissance, soumis à un régime de farine blanche, additionné de 1 % de DL-lysine, enrichi en lipides et équilibré du point de vue minéral et vitaminique. Cette ration assure par elle-même une croissance appréciable, quoique encore suboptimale (environ 1,5 g par jour), ce qui permet aux antibiotiques d'exercer leur effet. C'est l'auréomycine qui a été utilisée à la dose de 100 mg par kilogramme de ration.

Nous avons adapté au Rat l'enceinte respiratoire à circuit fermé décrite par Cahn et Houget ([4]) pour le Lapin. Nous utilisons en outre des cages à métabolisme à l'intérieur de cette chambre, ce qui permet de *mesurer pendant toute la croissance et de manière continue* ([5]) les dépenses énergétiques et matérielles du Rat. Ce dispositif a été réalisé en double et, ainsi, nous avons pu comparer simultanément le comportement d'animaux témoins et d'animaux soumis aux antibiotiques. Deux types d'expériences ont été réalisés.

Essais tournants. — Ayant en cours des expériences de croissance portant sur des rats pris au sevrage, nous avons étudié successivement une dizaine de groupes d'animaux dont les poids s'étageaient entre 50 et 150 g. La comparaison entre les lots témoins et antibiosupplémentés se faisait d'après l'âge. Chaque groupe (3 animaux) vivait 6 jours dans l'enceinte respiratoire. L'essai total a duré 48 jours. L'ensemble des résultats est rapporté dans le tableau I.

Les différences entre les deux lots sont hautement significatives. Les rats placés aux antibiotiques étant les plus gros, il est normal que leurs échanges respiratoires soient supérieurs à ceux des témoins. Mais, de ces observations portant sur un assez grand nombre d'animaux (48 rats),

on peut dégager deux faits plus caractéristiques du mode d'action de l'auréomycine sur la thermochimie respiratoire : augmentation du Q. R., diminution des échanges par gramme de gain de poids.

TABLEAU I.

	Témoins.	Antibiosupplémentés.
Q. R.	0,93	0,97
CO_2 (l/jour/rat)	6,49	7,28
O_2 (l/jour/rat)	6,96	7,53
CO_2 (litre par gramme de gain de poids)	4,44	2,89
O_2 (litre par gramme de gain de poids)	4,76	2,99

Essais continus. — Un lot de 24 rats homogènes, pesant environ 50 g, est réparti en trois groupes : 8 animaux sont sacrifiés de suite et l'on analyse leur composition corporelle pour permettre ensuite de définir le gain de poids des deux autres groupes; 8 rats sont placés au régime à la farine blanche supplémentée par la lysine; 8 rats reçoivent la même ration additionnée d'auréomycine. Dans chacune de ces deux séries, on choisit trois sujets dont on mesure en continu les échanges respiratoires et la dépense azotée (fécès et urine), le reste des animaux vivant dans des cages ordinaires. L'essai total a duré 23 jours, après quoi les rats furent sacrifiés et leur composition corporelle analysée. L'ensemble des résultats se trouve dans le tableau II.

TABLEAU II.

	Témoins.	Antibiosupplémentés.
Gain de poids total par rat (g)	29,3	48,3
N total retenu (g)	0,847	1,313
Protéines élaborées (g)	5,3	8,21
Protéines/gain de poids (%)	18	16,9
Lipides élaborés (g)	5,53	11,46
Lipides/gain de poids (%)	18,9	23,6
Q. R.	0,93	0,98
CO_2 total par rat (l)	131	170
O_2 total par rat (l)	141	174
CO_2 par gramme de gain de poids (l)	4,47	3,5
O_2 par gramme de gain de poids (l)	4,81	3,59
CO_2 par gramme N retenu (l)	155	129
O_2 par gramme N retenu (l)	166	132,5

Ces valeurs conduisent aux commentaires suivants :

— la croissance et le taux d'ingestion ont été identiques chez les animaux placés en enceinte respiratoire et chez les sujets élevés en cages ordinaires;

— l'effet de croissance de l'auréomycine se solde par un bénéfice pondéral de 65 %, chiffre élevé et caractéristique de l'effet des antibiotiques tout au début de la croissance ([7]), ([8]);

— par unité de gain de poids les animaux antibiosupplémentés élaborent plus de lipides et moins de protéines que les témoins;

— cette formation accrue de lipides s'accorde avec le fait que le Q. R. s'élève sous l'influence de l'auréomycine;

— cet antibiotique abaisse nettement la consommation d'oxygène (— 23 %) et le dégagement de gaz carbonique (— 25 %) par unité de gain de poids;

— il en est de même si l'on rapporte les échanges au gramme d'azote retenu.

Il semble donc que l'auréomycine économise l'énergie au cours des processus de croissance, que l'épargne porte sur la dépense d'entretien ou sur la dépense liée à la construction de nouveaux tissus. Tout au long du développement, ces deux paramètres évoluent en sens contraire : le besoin global en est la résultante. Agissant comme facteur de croissance pondérale, les antibiotiques diminuent la part relative de l'entretien au profit de la construction et c'est peut-être là l'explication de leur action d'épargne énergétique. D'autre part, ils élèvent la valeur du Q. R. du fait d'une formation accélérée de matières grasses.

Notons cependant que ces manifestations se limitent aux états anaboliques tels que la croissance. D'autres études nous ont montré que l'auréomycine ne modifiait aucunement le Q. R. du Rat protéiprive.

Les actions d'épargne des antibiotiques à l'égard de nombreux métabolites pourraient donc avoir comme clé commune l'économie réalisée au niveau du besoin énergétique de croissance.

(*) Séance du 16 juin 1958.

(1) J. LUDVIGSEN et G. THORBEK, *Bull. Sta. Exp. Danoise Bull.*, 283, 1955 (en danois).

(2) C. CALET et R. JACQUOT, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1370.

(3) C. CALET, *Ann. Zootechn.*, 1, 1956, p. 5-59; 2, 1956, p. 111-160.

(4) T. CAHN et J. HOUGET, *J. Physiol.*, 44, 1952, p. 115.

(5) Les animaux quittent la chambre respiratoire 1 h par jour et l'on ne tient pas compte de l'heure qui suit la remise en marche, temps suffisant pour obtenir la mise en équilibre du système d'après la formule de Heusner (6). Ainsi, les échanges sont mesurés 22 h sur 24.

(6) A. HEUSNER, *C. R. Soc. Biol.*, 149, 1955, p. 2254.

(7) A. RERAT, L. ESCRIBANO et R. JACQUOT, *Arch. Sc. Physiol.*, 11, 1957, p. 331-346.

(8) J. ABRAHAM et O. CHAMPIGNY, *Ann. Nutr.* (sous presse).

(*Laboratoire de Biochimie de la Nutrition du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

ENTOMOLOGIE. — *L'aliment proctodéal chez la Fourmi* Dolichoderus Quadripunctatus (*Dolichoderidæ*). Note de M. **Claude Torossian**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Dolichoderus quadripunctatus nourri ses larves avec un aliment proctodéal. Le stimulus responsable de ce comportement est la présence de larves du troisième stade dans un élevage. Les échanges de nourriture, une fois déclenchés, s'étendent ensuite aux autres membres de la colonie; ils cessent avec la disparition des larves du troisième stade.

En élevant des colonies de la Fourmi *Dolichoderus quadripunctatus* (Dolichoderidæ) uniquement composées d'ouvrières, nous avons observé l'existence, entre les divers membres de la société, d'échanges trophallactiques, stomodéaux et proctodéaux.

Dans les conditions de l'expérimentation (gradient de température étagé entre 10 et 50°, laissant aux ouvrières le choix de la température optimum de développement) les ouvrières pondent à 25-26° des œufs qui donnent naissance à des males.

Le développement post-embryonnaire s'effectue en quatre stades larvaires (larves du 1er stade = 0,7 mm de longueur environ; larves du 2e stade = 1,28 mm larves; du 3e stade = 1,70 mm de longueur environ; larves du 4e stade = 2,68 mm) un stade prénymphal et un stade nymphal. Le couvain est groupé dans le nid à des températures comprises entre 26 et 29°. Les larves reposent sur le substratum, par leur face tergale. Elles sont quelquefois collées aux parois du nid par les parties latérales de leur corps. La bouche, située en position ventrale chez les larves hypocéphales de *Dolichoderus quadripunctatus*, est donc toujours facilement accessible aux ouvrières sans déplacement de la larve.

La présence, dans un élevage, de larves du troisième stade déclenche chez les ouvrières le comportement suivant : une ouvrière, au hasard de ses déplacements dans le nid, rencontrant une larve du troisième stade, la caresse avec ses antennes, parcourant son corps d'une extrémité à l'autre, en insistant spécialement sur la région buccale. Cette opération n'excède pas 10 s. Ensuite, l'ouvrière recourbe son abdomen et en ramène l'extrémité vers sa bouche. On la voit alors émettre par l'anus, une gouttelette, d'une substance hyaline, de diamètre compris entre 0,27 et 0,48 mm (cette substance semble être, en général, d'une consistance assez visqueuse). La durée totale de l'opération : recourbement de l'abdomen et émission de la gouttelette n'excède pas généralement 2 ou 3 s. Presque toujours une seule tentative est suffisante. Cependant, lorsque les larves moyennes sont densément réparties dans le nid et que l'ouvrière a été fréquemment mise à contribution, l'émission de la gouttelette est précédée d'un certain

nombre de tentatives vaines : jusqu'à 7 ou 8. Ensuite, l'ouvrière rapproche sa tête de l'extrémité de son abdomen et saisit la gouttelette entre ses mandibules. Puis elle redresse la tête et l'abdomen reprend sa position primitive. Tenant alors la gouttelette entre ses mandibules, l'ouvrière agite doucement ses antennes et dépose enfin la gouttelette d'origine proctodéale sur la région buccale de la larve, qui l'absorbe complètement en 12-20 s environ.

L'émission de l'aliment proctodéal commencée avec les larves du 3ᵉ stade s'étend ensuite aux larves des 4ᵉ et 2ᵉ stades. Nous n'avons jamais observé la distribution de cet aliment aux larves du 1ᵉʳ stade. Les larves du 2ᵉ stade n'en bénéficient que lorsqu'il existe des larves du 3ᵉ stade.

Il arrive assez souvent dans la colonie qu'une ouvrière « errante » rencontre une ouvrière « donneuse », au moment où, redressant son abdomen, la gouttelette entre ses mandibules, elle se dispose à la déposer sur la région buccale de la larve. Cette rencontre est manifestement due au hasard. L' « errante » agite vivement ses antennes; les croise et les recroise avec celles de la « donneuse » pendant 1 à 3 s. Aussitôt après l' « errante » applique sa bouche contre celle de la « donneuse », et l'on assiste alors à un échange trophallactique, *l'aliment échangé n'étant pas d'origine stomodéale mais proctodéale.* Pendant toute la durée de l'échange de nourriture, les mandibules de la « donneuse » sont largement écartées. Les antennes des deux ouvrières dirigées vers l'avant sont agitées de mouvements lents, ainsi que leurs palpes maxillaires. Cet échange de nourriture est complètement achevé en 5 ou 10 s environ. L'ouvrière « quémandeuse » rompant alors le contact antennal avec l'ouvrière « donneuse », se recule rapidement et reprend ses déplacements dans le nid. La « donneuse » reste quelques secondes encore les mandibules écartées, agitant doucement ses antennes, puis refermant ses mandibules, se déplace lentement dans le nid.

L'ouvrière « errante » est, en fait, une voleuse qui prive la larve d'un aliment proctodéal qui lui était primitivement destiné.

La « donneuse » n'oppose aucune résistance à ce détournement de nourriture, et elle oublie totalement la larve qui sera nourrie plus tard, lorsqu'une nouvelle ouvrière la rencontrera.

Ce schéma type présente un certain *nombre de « variantes »* :

Une ouvrière « errante » peut rencontrer une larve en train de consommer sa gouttelette. Elle applique alors, avec une grande hâte, sa bouche contre celle de la larve, participant ainsi à son repas. La larve peut être assaillie de la sorte, par une, deux ou trois ouvrières. La durée de l'absorption se trouve alors ramenée de 12-20 s à 4 ou 5 s environ.

Plus rarement enfin, ces mêmes ouvrières peuvent appliquer directement leur bouche contre l'anus de la donneuse avant que celle-ci n'ait amorcé son mouvement de redressement.

Les phénomènes décrits précédemment sont des échanges proctodéaux réalisés en présence d'une larve. Mais ces mêmes échanges proctodéaux peuvent se réaliser *directement entre deux ouvrières*, lorsque deux « errantes » par exemple se rencontrent. Elles se caressent avec leurs antennes pendant un temps variable (de 5 à 50 s environ). Au cours de cette manœuvre, l'une d'elles peut émettre spontanément, au seul profit de l'autre, une gouttelette d'aliment proctodéal.

Ces échanges proctodéaux, peuvent enfin se réaliser dans le sens ouvrière-mâle. Dans ce cas les mêmes manœuvres se répètent suivies des mêmes résultats : après avoir été soumise, par le mâle, à un palpage d'antennes intense, une ouvrière émet une gouttelette d'aliment proctodéal.

Notons que dans ces deux derniers cas, les sollicitations du mâle ou de l'ouvrière ne sont pas obligatoirement suivies d'effet.

Enfin, quand il n'y a plus, dans la colonie, de larves du troisième stade, cet échange proctodéal cesse en quelques jours.

(Laboratoire d'Entomologie. Faculté des Sciences de Toulouse.)

BIOLOGIE. — *Contribution à l'étude biologique des Sphégides (Hyménoptères). La paralysie des proies par* Liris nigra *V. d. L.* (= Notogonia pompiliformis *Pz.*). Note (*) de M. **André Steiner**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

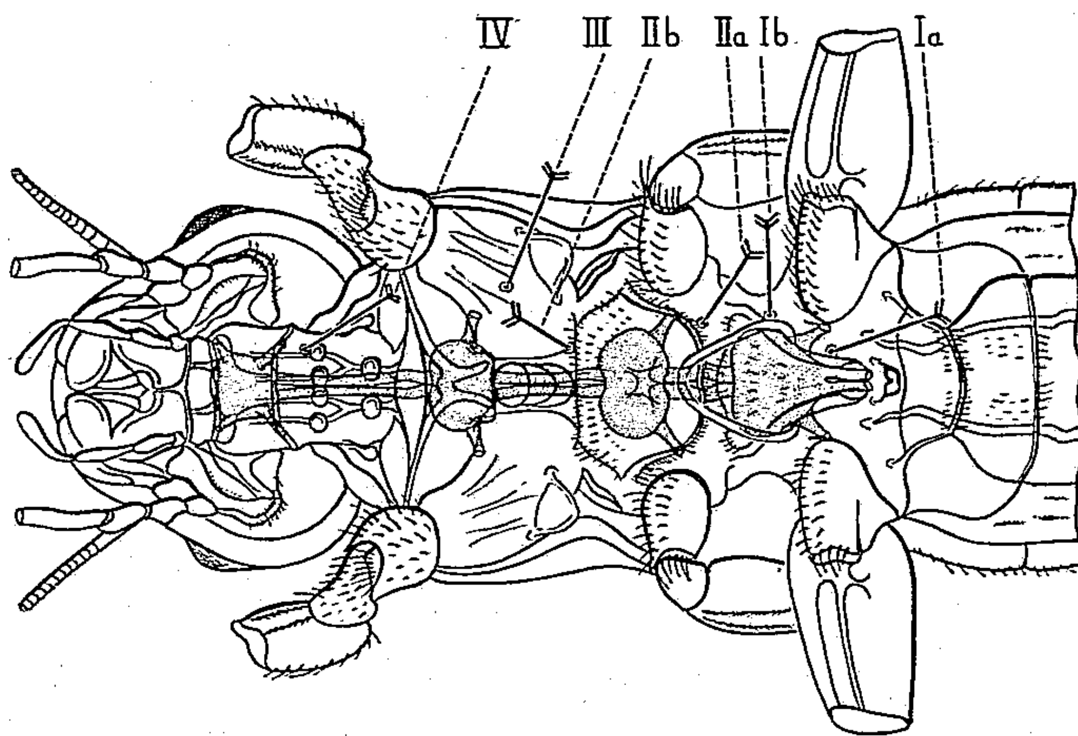
Nous avons indiqué, dans une Note précédente [1], la façon dont *Liris nigra* paralyse ses proies (Gryllides variés). Voici, très résumées, quelques données nouvellement acquises.

Les points atteints par les diverses piqûres du Sphégide sont les trois ganglions thoraciques et le ganglion sous-œsophagien de la chaîne nerveuse ventrale de la proie, comme nous l'a montré, pour des centaines de piqûres, l'étude simultanée de la *trace* superficielle laissée sur la proie par chaque piqûre et de l'*angle* approximatif sous lequel a été introduit le dard à partir de cette trace, ainsi que l'effet de chaque piqûre sur la proie.

Le nombre et la succession des piqûres au cours d'une seule opération de la proie varient peu (quatre piqûres, une par ganglion cité, dans un ordre assez bien défini) si aucun facteur, interne ou externe, n'agit sur les conditions moyennes « normales » de l'opération. Reprenons chacun de ces aspects :

Les traces de l'aiguillon sur la proie, qui apparaissent quelques heures après l'administration des piqûres, se localisent nettement sur *six aires* admettant chacune un « point moyen » de fréquence (I *a*, I *b*, II *a*, II *b*, III, IV, sur la figure). Nous avons constaté, d'autre part, que *l'aiguillon pénètre dans la proie suivant une direction relativement constante pour*

chacune de ces aires, en dépit des positions très diverses que peut prendre le Sphégide (*cf.* flèches aboutissant aux « points moyens » sur la figure). *On peut constater que toutes ces flèches sont dirigées sensiblement vers les ganglions nerveux déjà cités,* représentés en grisé, par transparence sur la figure. Les aires de piqûres représentent donc des zones d'accès (parfois doubles, telles I *a* et I *b*, II *a* et II *b*) de l'aiguillon aux ganglions nerveux;



ceci est confirmé par l'étude de l'effet immédiat de chaque piqûre sur la proie. *Seuls les appendices dépendant du ganglion venant d'être touché,* à travers l'aire ou une des aires correspondant à ce ganglion, *s'immobilisent instantanément.*

Examinons maintenant *le nombre et la succession des piqûres au cours d'une même opération pour paralyser la proie.* Dans les conditions de stimulation externe ou interne apparemment optimales, *chacun des quatre ganglions reçoit le plus souvent une piqûre,* généralement selon une succession représentée par la *formule complète* suivante : I *a* (plus rarement I *b*) + III + II *b* + IV [2]. *Les variations du cas moyen* (se traduisant par des formules *incomplètes*) sont rarement fortuites, mais liées à des modifications des facteurs externes et internes habituels, entraînant apparemment une *excitation moindre* et insuffisante du Sphégide, par rapport au cas normal. Souvent, par exemple, les Grillons piqués, *tout au début de la « phase de chasse »* du cycle nidificateur moyen (début de la « quête ») ne reçoivent pas la ou les *dernières piqûres* de la formule complète; la proie est alors très fréquemment abandonnée. Il s'agirait d'une réaction *inachevée s'arrêtant à son début* (stimulation *interne* insuffisante ?), à rapprocher l'inachèvement des terriers au début de la phase de creusement, par exemple. *L'absence de réactions vigoureuses* (surtout *fuite* et *saut*) de la proie à l'attaque du Sphégide (Grillons à

réactions amoindries par une anesthésie partielle ou par des piqûres subies antérieurement) se traduit souvent par l'*élimination de la première piqûre I* (formule III + II *b* + IV) et moins souvent, de la *piqûre IV aussi* (formule III + II *b*) (stimulation *externe* insuffisante ?). L'opération suivant cette dernière formule [de même que celles suivant les formules III ou II *b*, dernières piqûres à disparaître (3)] est presque de règle lorsqu'un Grillon reçoit des piqûres *après* la phase de chasse proprement dite, pendant le transport, avant la ponte, etc. (stimulations *interne* et *externe* insuffisantes ?). Ces divers facteurs peuvent agir simultanément.

(*) Séance du 16 juin 1958.

(1) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2105.

(2) Dans une Note antérieure (1), l'administration de *trois* piqûres seulement avait été signalée, la piqûre II*b* ayant longtemps échappé à l'observation.

(3) Nous avons pu constater souvent qne *Liris nigra* en train de se livrer à une activité donnée, se montrait, sensibilisé ou réactif à un ou plusieurs stimulus externes déterminant des activités se plaçant, dans le cycle nidificateur moyen, *après* ou *avant* l'activité en cours de réalisation. On peut alors observer des « activités intermédiaires » (par exemple une activité de type *a*, utilisant des stimuti externes de l'activité suivante *b*). Nous pensons qu'une « opération » selon les formules III ou II*b* pourrait représenter une telle activité intermédiaire. En effet, les aires de piqûres III et II*b* correspondent sensiblement aux aires de malaxage (pour la première) et de ponte (pour la seconde), ce qui pourrait « faciliter » l'évocation de ces deux piqûres par rapport aux autres piqûres de la formule complète. Du reste, des intermédiaires entre piqûre II*b* et palpations de l'aire de ponte (préliminaires de ponte) peuvent être observés.

GÉNÉTIQUE. — *Polymorphisme chromosomique dans une population de* Nemobius sylvestris (*Bosc*) (*Grylloidea*). Note (*) de M. **Joseph Bergerard**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La population étudiée présente entre les différents individus une variation de la garniture chromosomique portant, d'une part sur des petits chromosomes punctiformes dont le nombre à l'état $2n$ peut varier de 0 à 4 et, d'autre part, sur une paire de chromosomes en V qui peuvent être remplacés par des chromosomes plus courts en bâtonnets.

On sait que la garniture chromosomique peut présenter entre différents individus d'une même espèce des variations importantes. Parfois il s'agit de véritables races géographiques et chacune des populations locales présente alors une constitution homogène. Mais on connaît aussi des cas où la plupart des populations sont polymorphes; ainsi en est-il dans de nombreuses espèces d'Acridiens d'Amérique du Nord appartenant aux genres *Trimerotropis* et *Circotettix* étudiées par différents auteurs [White (1)] et chez l'Acridien Australien, *Moraba scurra*, étudié par White (2). Chez

les Grillons, on connaît également les cas de différentes espèces du genre *Gryllotalpa* [White ([1])] et des deux espèces, *Scapsipedus aspersus* et *Euscirtus hemelytrus* étudiées par Ohmachi et Ueshima ([3]), ([4]).

Notre connaissance de la garniture chromosomique de *Nemobius sylvestris*, espèce très commune dans les bois en France, et principalement dans le Bassin Parisien, est fondée sur le travail de Favrelle ([5]). Sur des individus prélevés aux environs de Vittel (Vosges), cet auteur a trouvé pour le mâle un nombre diploïde de 17, avec une détermination du sexe de type XO. Les huit paires d'autosomes se répartissent comme suit : quatre paires de métacentriques (V), trois paires d'acrocentriques en bâtonnets (I) et une paire de petits acrocentriques punctiformes (i). La figure 1 représente une métaphase spermatogoniale qui montre cette constitution.

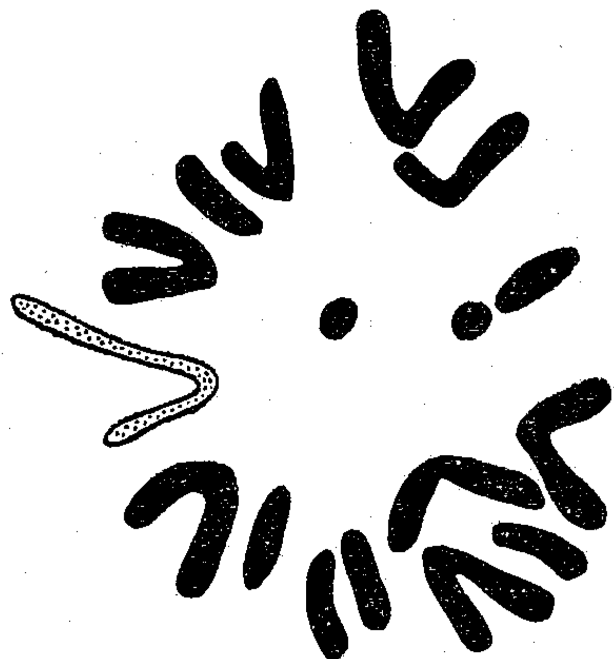


Fig. 1.

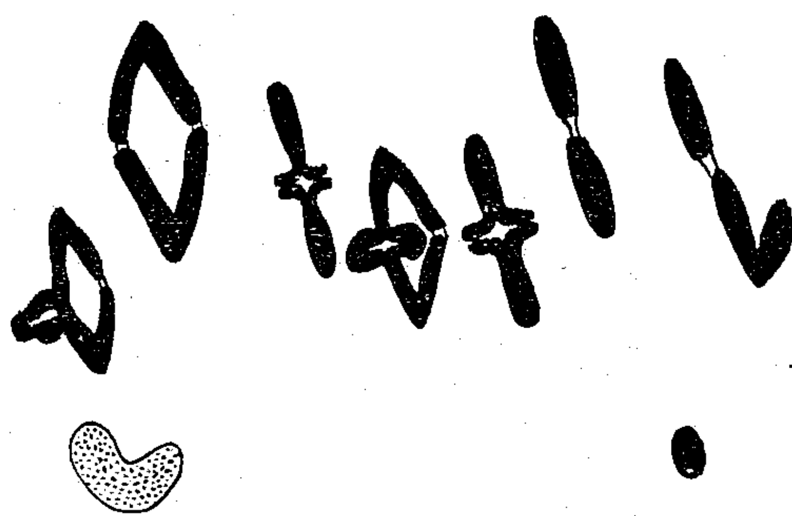


Fig. 2.

Fig. 1. — Métaphase spermatogoniale de la larve 3, montrant la garniture classique de l'espèce (8V + 6I + 2i + X). Le chromosome X est figuré en pointillé.

Fig. 2. — Métaphase de première division méiotique; vue de profil, de la larve 8. Remarquer à gauche le bivalent dissymétrique (1 V, 1 I) et vers le bas à gauche un univalent qui correspond à l'unique chromosome punctiforme. Le chromosome X est figuré en pointillé.

L'examen d'écrasements après traitement au carmin acétique des testicules de dix larves récoltées sur quelques mètres carrés dans le parc des Laboratoires du C. N. R. S. de Gif-sur-Yvette m'a permis de mettre en évidence une forte fluctuation autour de ce type (*voir* tableau).

Cette variabilité porte, d'une part sur les petits acrocentriques punctiformes (i) et, d'autre part, sur le nombre de chromosomes en V ou en bâtonnets, le total de ces deux catégories étant toujours égal à 14.

Cinq des individus analysés ne possédaient pas de chromosomes punctiformes, deux en avaient une paire, deux autres deux paires et enfin un dernier animal n'en présentait qu'un. Il semble donc naturel de considérer qu'il puisse s'agir de chromosomes surnuméraires ne faisant pas partie de la garniture normale de l'espèce, mais pouvant s'être fixés dans certaines

populations, comme celle à laquelle appartenaient les individus étudiés par Favrelle. La répartition de ces chromosomes punctiformes, à la mitose comme à la méiose, confirme cette façon de voir. En effet, j'ai trouvé dans les larves 4 et 9 dont la majorité des spermatogonies comporte 4 i, des mitoses spermatogoniales à 3 i ou 5 i. De même, l'individu 8 qui ne possède qu'un punctiforme présente quelques cellules à 2 i et d'autres qui en sont totalement dépourvues. Ces faits ne peuvent évidemment résulter que d'une répartition défectueuse au cours des mitoses, fréquente pour les chromosomes surnuméraires. Au cours de la méiose on constate aussi des anomalies de comportement des chromosomes i. La plupart des cellules à 2 i ou 4 i donnent respectivement un ou deux bivalents, mais on trouve dans certaines des trivalents ou des univalents qui deviennent de règle dans le cas des cellules à 1, 3 ou 5 i. Il faut d'ailleurs remarquer que ces chromosomes punctiformes ont tendance à se séparer plus tôt que les autres autosomes dans les métaphases de première division méiotique et qu'on les y rencontre souvent en ascension vers les pôles, même dans le cas où ils étaient régulièrement appariés.

N° des larves	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
Nombre de chromosomes en V	7	6	8	8	8	7	6	7	8	7
Nombre de chromosomes (I)	7	8	6	6	6	7	8	7	6	7
Nombre de chromosomes (i)	0	2	2	4	0	0	0	1	4	0
Nombre total d'autosomes	14	16	16	18	14	14	14	15	18	14

Le tableau ci-dessus montre d'autre part que certains individus ont 8 V, d'autres 7 et d'autres 6, le nombre de I présentant les variations complémentaires. On peut donc admettre qu'une des paires de métacentriques décrites par Favrelle, peut dans cette population être remplacée par une paire de chromosomes en bâtonnets. Ce fait est bien mis en évidence par l'examen des métaphases de première division méiotique des individus présentant 7 V et 7 I (*fig.* 2). On observe alors un divalent dissymétrique qui associe un V et un I. Il faut d'ailleurs remarquer que, vu la longueur de ces deux chromosomes, la transformation du V en I semble se faire par perte d'un des bras du V.

Le petit nombre d'individus étudiés jusqu'ici ne permet pas d'affirmer qu'il s'agisse là, de la totalité du polymorphisme chromosomique de cette population, ni *a fortiori* de l'espèce. Mais l'amplitude de la variation mise en évidence permet d'envisager l'intérêt d'une étude plus approfondie visant à dégager une relation possible avec des facteurs géographiques ou écologiques, comme a pu le faire Staiger ([6]) chez le Mollusque Prosobranche *Purpura lapillus* qui présente un polymorphisme chromosomique d'un type tout à fait différent.

(*) Séance du 16 juin 1958.

([1]) M. J. D. WHITE, *Animal cytology and evolution*, 2e éd., Cambridge University Press, 1954.

([2]) M. J. D. WHITE, *Austr. J. Zool.*, 5, 1957, p. 285-354.

([3]) F. OHMACHI et N. UESHIMA, *Bull. Fac. Agr. Mie Univ.*, 14, 1957, p. 43-49.

([4]) F. OHMACHI et N. UESHIMA, *Bull. Fac. Agr. Mie Univ.*, 15, 1957, p. 1-13.

([5]) M. FAVRELLE, *Mém. Mus. Roy. Hist. Nat. Belg.*, 2e série, 3, 1936, p. 53-60.

([6]) H. STAIGER, *Chromosoma*, 6, 1954, p. 419-478.

(Laboratoire de Génétique évolutive de Gif-sur-Yvette, C. N. R. S. Seine-et-Oise.)

GÉNÉTIQUE. — *Sur le déterminisme génétique de la colicinogénie.* Note de MM. **Lajos Alfoldi, François Jacob, Elie L. Wollman** et **René Maze**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

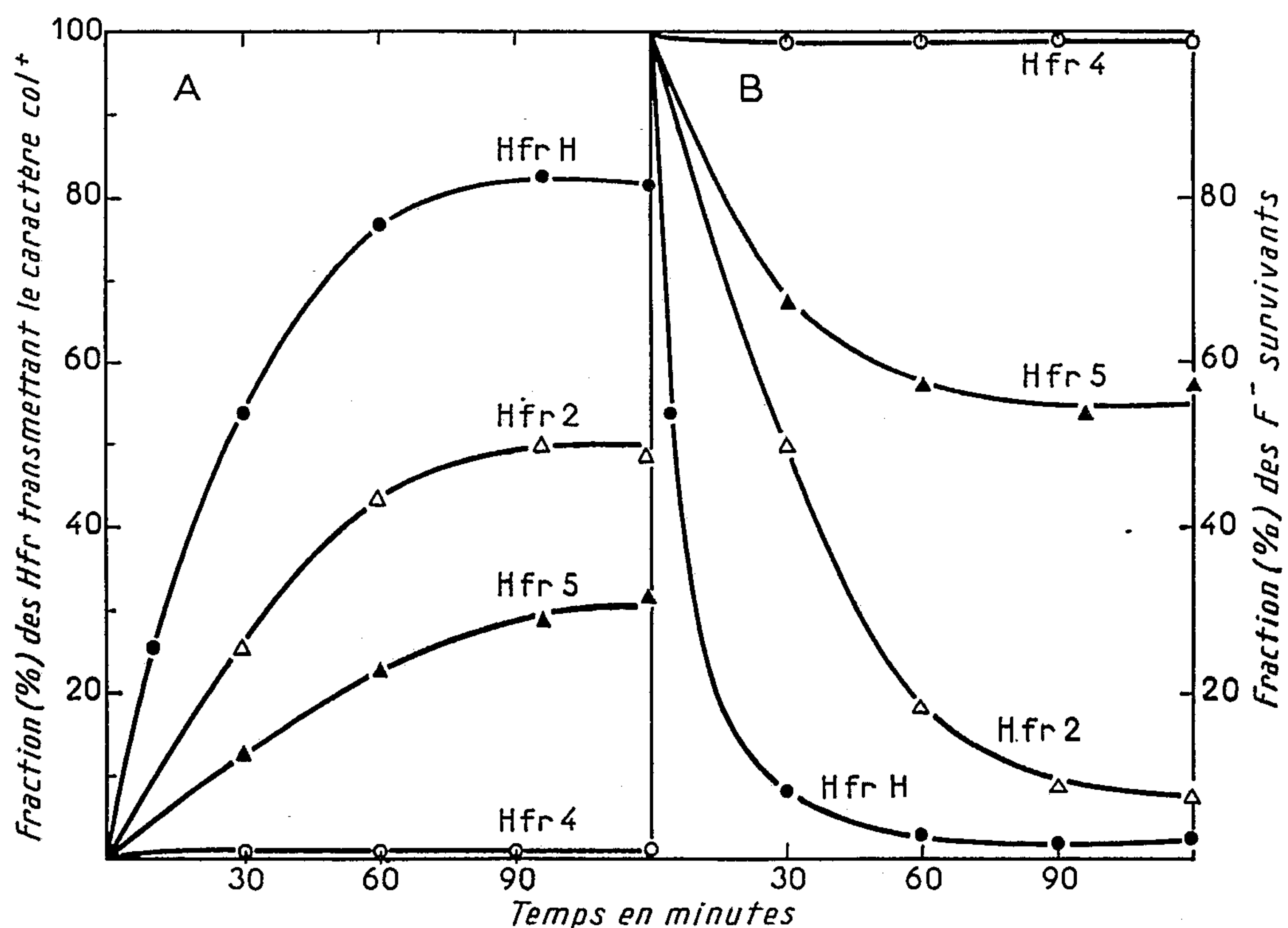
Dans les croisements entre bactéries colicinogènes et bactéries non colicinogènes, seules les méthodes propres à la génétique bactérienne permettent de localiser le déterminant de la colicinogénie sur le chromosome bactérien. Pour interpréter l'absence de ségrégation de ce déterminant, on fait l'hypothèse qu'il peut, soit être fixé sur le chromosome bactérien, soit se répliquer de manière autonome.

Dans les croisements entre bactéries donatrices (F^+ ou Hfr) colicinogènes (col^+) et bactéries réceptrices (F^-) non colicinogènes (col^-), le caractère col^+ est transmis aux recombinants sans liaison génétique avec les autres caractères bactériens ([1]), ([2]). Dans les croisements réciproques entre bactéries donatrices col^- et bactéries réceptrices col^+, le caractère col^- n'est pas transmis aux recombinants génétiques formés ([1]) et dans les croisements Hfr H $col^- \times F^- col^+$, le transfert du déterminant col^- aboutit à la mort des bactéries réceptrices (zygose létale) ([2]). Ces résultats ne permettent pas de décider de la nature cytoplasmique ou nucléaire des déterminants colicinogènes.

De par le mécanisme de la conjugaison bactérienne, on peut localiser un déterminant chromosomique par plusieurs moyens indépendants : un même déterminant génétique peut être transféré avec des *fréquences* différentes et à des *temps* différents par divers types de bactéries Hfr donatrices ([3]). On peut donc rechercher si un déterminant génétique particulier — tel que celui de la propriété colicinogène originellement portée par *E. coli* K30 ([4]) — est ou non transmis avec la même fréquence et au même temps par différents types de bactéries Hfr. Dans ce but, nous avons utilisé quatre souches Hfr ([3]) dont les caractères génétiques sont transférés dans l'ordre suivant ([4]) :

Type Hfr H : O T L Az T1 Lac T6 Gal λ Sm Mal Xyl Mtl M B_1 ;
» 2 : O T1 Az L T B_1 M Mtl Xyl Mal Sm λ Gal T6 Lac ;
» 4 : O B_1 M Mtl Xyl Mal Sm λ Gal T6 Lac T1 Az L T ;
» 5 : O M B_1 T L Az T1 Lac T6 Gal λ Sm Mal Xyl Mtl.

Pour chaque type de Hfr on peut réaliser les deux croisements réciproques Hfr $col^+ \times F^- col^-$, où l'on mesure la fraction du nombre de bactéries Hfr qui ont transmis le caractère col^+ (*fig.* A), et Hfr $col^- \times F^- col^+$, où l'on mesure la fraction du nombre de bactéries F^- survivantes (*fig.* B). Les souches Hfr et F^- ont été rendues préalablement résistantes à la colicine.



A. Des bactéries Hfr $col^+ S^s$ de type H, 2, 4 ou 5 sont mélangées à temps 0 avec un excès de bactéries $F^- col^- S^r$ (10^7 Hfr pour 2.10^8 F^-) et le mélange est agité à 37°. A des temps variables, des échantillons sont dilués, puis étalés sur gélose nutritive à la streptomycine, où seuls les F^- forment des colonies, et le caractère col^+ ou col^- de ces colonies est déterminé. En fonction du temps de prélèvement, sont portées les fractions des Hfr initiaux ayant transmis le caractère col^+.

B. Des bactéries F^- $col^+ S^r$ sont mélangées à temps 0 avec un excès de Hfr $col^- S^s$ de type H, 2, 4 ou 5 (10^7 F^- pour 2.10^8 Hfr) et ce mélange est agité à 37°. A des temps variables, des échantillons sont dilués et étalés sur gélose nutritive à la streptomycine. En fonction du temps de prélèvement, sont portées les fractions des bactéries F^- initiales capables de former une colonie.

On voit sur la figure A que les 4 Hfr utilisés transmettent le caractère col^+ avec des fréquences différentes puisqu'elles s'échelonnent de 1 % à 80 %. Dans les croisements réciproques (*fig.* B), l'efficacité de la zygose létale varie de 90 % à moins de 10 % suivant le Hfr utilisé. On peut donc classer ces quatre types de Hfr de la même manière, qu'on considère la fréquence de transmission du caractère col^+ dans un croisement Hfr $col^+ \times$ F col^- ou la fréquence de la zygose létale dans un croisement Hfr $col^- \times$ Hfr col^+. En outre, les expériences d'interruption de la conjugaison montrent que le transfert du déter-

minant col+ est d'autant plus précoce que la fréquence de transmission de ce caractère est plus élevée.

Ces expériences indiquent que la transmission des déterminants col+ ou col− dépend de l'organisation chromosomique des bactéries donatrices. Ces déterminants sont, par conséquent, localisables sur le chromosome bactérien. Dans le cas étudié, le déterminant colicinogène semble être situé près de TL, entre TL d'une part et MB_1 de l'autre.

Il reste à expliquer pourquoi la localisation de ce facteur ne peut être déterminée par l'analyse génétique de recombinants. L'examen de la descendance de zygotes individuels isolés au micromanipulateur montre que dans un croisement Hfr col+ × F− col−, tous les produits d'un zygote ayant reçu le facteur col+ sont colicinogènes. Inversement, dans un croisement Hfr col− × F− col+, la quasi-totalité des produits d'un zygote ayant reçu le facteur col− meurent après deux à trois divisions.

La colicinogénie offre donc l'exemple d'un déterminant héréditaire non localisable par les méthodes usuelles de la génétique, mais que les particularités du processus de la conjugaison bactérienne permettent de localiser sur le chromosome bactérien. La ségrégation du caractère col+ ne s'observant pas dans un croisement Hfr col+ × F− col−, on peut faire l'hypothèse que le transfert du déterminant col+ aux bactéries col− a pour conséquence sa libération du chromosome, phénomène comparable à l'induction zygotique d'un prophage (5). Le facteur col+ pourrait ensuite se multiplier de façon autonome et à un rythme plus rapide que le chromosome bactérien, jusqu'à ce qu'il se fixe sur celui-ci et soit dès lors répliqué avec lui. Ainsi est-on conduit à se représenter le déterminant colicinogène comme un élément génétique qui peut, soit être situé sur le chromosome bactérien et se repliquer avec lui, soit se multiplier de façon autonome.

(1) P. Fredericq, *C. R. Soc. Biol.*, 148, 1954, p. 399.
(2) L. Alfoldi, F. Jacob et E. L. Wollman, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2974.
(3) F. Jacob et E. L. Wollman, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1840.
(4) Synthèse de la thréonine (T), leucine (L), méthionine (M), vitamine B_1, fermentation du lactose (Lac), galactose (Gal), xylose (Xyl), maltose (Mal), mannitol (Mtl), résistance à la streptomycine (Sm), au phage T1, à l'azoture de sodium (Az), prophage λ.
(5) F. Jacob et E. L. Wollman, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 317.

PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur le transfert d'énergie chimique dans les molécules protéiques.* Note de M. **René Wurmser**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Beaucoup de substances, quand elles s'associent à une protéine par des forces de nature quelconque y déclenchent des modifications de structure réversibles. Ces modifications peuvent servir à un transfert d'énergie chimique entre des réactions quelconques à travers une ou plusieurs molécules protéiques.

Szent-Györgyi [1] a attiré l'attention sur un certain nombre de faits qui conduisent à l'idée d'une transmission d'énergie à travers les protéines grâce à une conductibilité électrique ou, plutôt, à un transfert par résonance.

Quand on ne cherche pas à rendre compte d'un transfert de charge intramoléculaire, un autre type de mécanisme est susceptible d'expliquer comment la diminution d'énergie libre correspondant à une réaction (exergonique) qui s'effectue en une région donnée d'une molécule protéique peut compenser l'accroissement d'énergie libre d'une réaction (endergonique) qui s'effectue en une autre région de la molécule. Pour fixer les idées, le mécanisme proposé s'applique aux phosphorylations oxydatives lorsque le mode de couplage entre une perte d'électron par une substance et l'estérification d'une autre est difficile à imaginer sur la base d'un échange matériel direct. Disons tout de suite cependant que bien d'autres couplages énergétiques peuvent être compris de la même manière.

Le fait fondamental est que de nombreuses réactions d'association avec les protéines [2] correspondent à des accroissements d'entropie. De tels accroissements peuvent résulter, soit de désorientations et de déroulements des chaînes polypeptidiques, soit de libérations de solvant. Mais pour certaines combinaisons du type des complexes antigène-anticorps, on a mis en évidence que les accroissements d'entropie sont bien dus à une dénaturation réversible et non à une simple libération de molécules d'eau par séparation de charge ou diminution de surface. Il a été en effet trouvé [3] que la combinaison de l'agglutinine humaine β d'un sérum avec le groupe agglutinogène B est caractérisée par des variations d'enthalpie ΔH et d'entropie ΔS qui diffèrent selon que l'individu dont provient le sérum a un génotype A_1A_1, OO ou A_1O. Ces agglutinines ont d'ailleurs des dimensions moléculaires très différentes; un poids moléculaire approché M a pu être déduit de mesures de constantes de sédimentation. Le tableau I résume ces données.

TABLEAU I.

	β(OO).	$\beta(A_1A_1)$.	$\beta(A_1O)$.
$-\Delta H$(kcal/mole)	1,7	6,5	16
$\Delta S_{37°}$(kcal/mole)	+ 24	+ 9,7	− 20
M	125 000	200 000	500 000

Or, le groupe spécifique anti-B étant le même pour toutes ces agglutinines puisque sa structure doit être complémentaire de celle de B, il ne doit pas y avoir de différence importante dans le nombre des molécules d'eau libérées lors de l'accolement de l'agglutinine à l'agglutinogène. C'est donc hors de la portion de surface reproduisant en creux dans l'agglutinine la surface de B qu'il faut chercher l'origine des différences observées.

A priori on aurait pu les attribuer aux inégalités de dimensions moléculaires. Mais lorsqu'on calcule l'effet résultant de ces inégalités sur les fonctions de partition translationnelles on trouve [4] qu'il ne rend compte que de 25 % de la différence mesurée entre les entropies correspondant à β (OO) et β (A_1O).

Il faut conclure que les interactions unissant B au groupe anti-B, et qui sont dues à des forces de dispersion et des liaisons hydrogène, déclenchent de profondes perturbations dans l'ensemble de la molécule d'agglutinine. Il se forme une molécule moins ordonnée ou plus ordonnée que la molécule primitive suivant la nature des remaniements consécutifs à la perturbation.

Ce qui nous intéresse ici est que ces remaniements sont réversibles. Il y a toutes raisons de croire que pour d'autres associations que celles des agglutinines les accroissements d'entropie observés sont aussi la conséquence d'une sorte de dénaturation et pas seulement d'une libération de solvant. On peut alors concevoir, comme cela l'a déjà été suggéré [5] à propos de l'activation enzymatique, que la protéine en se déformant exerce des tensions sur un substrat fixé à sa surface.

Un substrat X s'associe avec la protéine dans une région P_1. Il en résulte une perturbation dans une autre région P_2 éloignée de la première. Si X se dissocie de P_1, la protéine reprend son état initial. Mais si la perturbation produite a permis à la région P_2 de la protéine de s'associer avec un substrat Y, le retour à l'état initial correspond à un accroissement d'énergie libre. Il faut, en effet, que Y se détache de la protéine, ou qu'il se produise dans Y une rupture, tout au moins un relâchement de liaisons internes. Le retour à l'état initial est toutefois possible quand une réaction exergonique portant sur X libère la région P_2.

Dans le cas d'une phosphorylation oxydative, X est une substance oxydable dont l'affinité pour la protéine est moindre à l'état oxydé qu'à l'état réduit et Y la substance qui subit la phosphorylation endergonique.

Le mécanisme proposé a l'avantage de ne pas invoquer une série d'intermédiaires chimiques hypothétiques comme on a dû le faire pour expliquer certains couplages où interviennent les cytochromes. L'association de plusieurs substances avec une même protéine grâce aux complémentarités locales de charge ou de forme est en effet sans relation avec les possibilités de réaction directe entre ces substances. Enfin la transmission d'énergie chimique n'est pas nécessairement limitée à la traversée d'une seule molécule protéique : elle peut se produire dans une chaîne de molécules protéiques unies entre elles par des forces de dispersion ou des liaisons hydrogène.

(1) A. Szent-Györgyi, *Science*, 93, 1941, p. 118; *J. Chim. Phys.* (sous presse).

([2]) I. M. Klotz et J. M. Urquhart, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 847; F. Karush, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 2705; F. Haurowitz, C. F. Crampton et R. Sowinski, *Feder. Proc.*, 10, 1951, p. 560; R. F. Steiner et C. Kitzinger, *J. Biol. Chem.*, 222, 1956, p. 271; P. Doty et S. I. Epstein, *Nature*, 174, 1954, p. 89.

([3]) S. Filitti-Wurmser, Y. Jacquot-Armand, G. Aubel et R. Wurmser, *Ann. of Eugenics*, 18, 1954, p. 183.

([4]) R. Wurmser et S. Filitti-Wurmser, *Progress in Biophysics*, 7, 1957, p. 87.

([5]) M. London, R. Mc Hugh et P. B. Hudson, *Arch. Biochem. Biophys.*, 73, 1958, p. 72.

BIOCHIMIE. — *Application d'une méthode d'isolement des virus à l'extraction de la ribonucléoprotéine des microsomes de foie de rat.* Note (*) de M. **Mário Luzzati**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Par homogénéisation d'une suspension aqueuse de microsomes avec un mélange fréon 113-heptane (*d* : 1,33 g/cm^3) on obtient la ribonucléoprotéine (*d* : 1,5 g/cm^3) dans la phase aqueuse.

Les expériences d'incorporation d'acides aminés marqués dans la ribonucléoprotéine des microsomes, au moyen de systèmes *in vitro* comportant des préparations de ribonucléoprotéines isolées, n'ont donné, jusqu'ici, des résultats positifs que dans un nombre de cas très limité : germes de pois ([1]), levure ([1]), cellules de tumeur d'ascite d'Ehrlich ([2]). Or les préparations utilisées ont été obtenues sans avoir recours au désoxycholate, réactif couramment employé ([3]), ([4]) pour lyser les microsomes de foie de rat. Ce réactif a permis d'obtenir des préparations de ribonucléoprotéine ([5]) favorables aux études physico-chimiques, mais qui n'étaient plus douées d'activité biologique ([2]).

Il serait donc souhaitable, pour poursuivre des études d'incorporation d'acides aminés ([6]), ([7]), de posséder de nouvelles méthodes; c'est pour cette raison que nous avons cru utile d'essayer les techniques applicables aux virus. Parmi les méthodes proposées nous en avons choisi une ([8]) qui nous a paru particulièrement adaptée à notre problème.

Principe de la méthode. — Si l'on homogénéise une suspension aqueuse d'un tissu ou d'une fraction cellulaire avec un solvant organique d'une densité égale à celle des protéines (1,33 g/ml), la ribonucléoprotéine, de densité 1,5 g/ml, se trouvera dans la phase aqueuse et les protéines étrangères se trouveront dans la phase non aqueuse. Si le solvant est, en plus, un bon solvant des lipides, on devrait pouvoir lyser les microsomes.

Méthode. — Nous avons travaillé sur les microsomes du foie de rat, préparés selon la technique de Palade et Siekevitz ([4]).

Six rats adultes, tenus à jeun pendant 16 h, sont saignés à blanc. Le foie est immédiatement prélevé et refroidi sur de la glace. On broye l'organe

par passage à travers une presse pour tissus ([9]), et l'on homogénéise dans une solution de saccharose à 50 % (1 ml par gramme de pulpe de foie) avec un appareil du type Potter-Elvehjem, avec piston en téflon et cylindre en acier inoxydable, actionné par moteur électrique (3 500 t/mn), en faisant faire trois aller et retour. L'homogénéisat est dilué avec une solution de saccharose à 30 % (0,88 M) en ramenant à un volume égal à dix fois le poids de pulpe d'organe. Toutes les opérations sont faites à + 2° C.

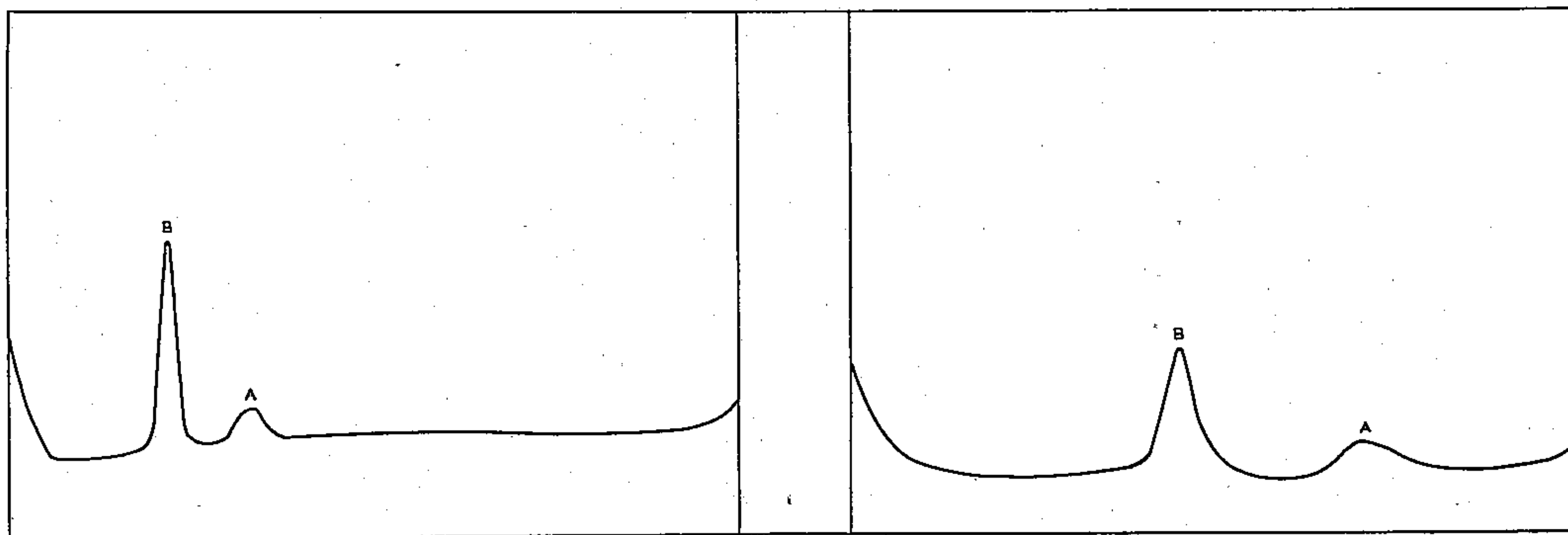


Fig. 1. — Sédimentation de la ribonucléoprotéine. Vitesse : 37 020 t/mn. Photos prises à 9 et 15 mn.

La suspension est centrifugée 30 mn à 20 000 g pour éliminer les noyaux et mitochondries et les microsomes sont séparés par centrifugation dans un volume (V) de tampon P ([10]) (HPO_4K_2, PO_4KH_2, Cl_2Mg, 5.10^{-4} M) (5 ml par gramme de microsomes humides). On ajoute un volume de mélange Fréon 113-Heptane ($d = 1,33$ g/cm^3) égal à la moitié du précédent (V/2) et l'on agite 10 mn dans un homogénéiseur à grande vitesse, réfrigéré. On centrifuge 20 mn à 4 000 t/mn, pour séparer la couche organique de la couche aqueuse. On pipette cette dernière, qu'on garde à la chambre froide (fraction A).

On récupère encore de la ribonucléoprotéine de la couche organique par un traitement analogue (homogénéisation et centrifugation), avec le même volume (V) de tampon P, on pipette la phase aqueuse (fraction B), qu'on ajoute à la fraction A. On fait une dernière purification : on ajoute le volume initial (V/2) de mélange fréon-heptane aux deux fractions (A + B), on homogénéise et l'on centrifuge pour séparer la phase aqueuse contenant la ribonucléoprotéine. Cette dernière est centrifugée 170 mn à 105 000 g et le culot final est remis en solution dans le même tampon P (1 ml par 10 g de pulpe de foie).

Résultats. — *Ultracentrifugation.* — Les diagrammes d'ultracentrifugation (*fig.* 1), indiquent l'existence de deux composants, un principal (pic B) de constante de sédimentation S^0 eau $20^0 = 86$ et l'autre (pic A)

de constante de sédimentation S° eau 20° = 131. La constante de sédimentation varie très peu avec la concentration.

Par contre, en utilisant la méthode au désoxycholate nous avons obtenu une préparation de ribonucléoprotéine dont la constante de sédimentation variait beaucoup avec la concentration; sa valeur numérique, extrapolée à concentration nulle, était de 88 S, pour le composant B. Le désaccord entre ce dernier résultat et celui de Petermann et Hamilton (5) (pic B : 77 S) pourrait s'expliquer par le fait que nous avons travaillé sur des microsomes isolés, alors que ces auteurs opéraient sur le surnageant des mitochondries.

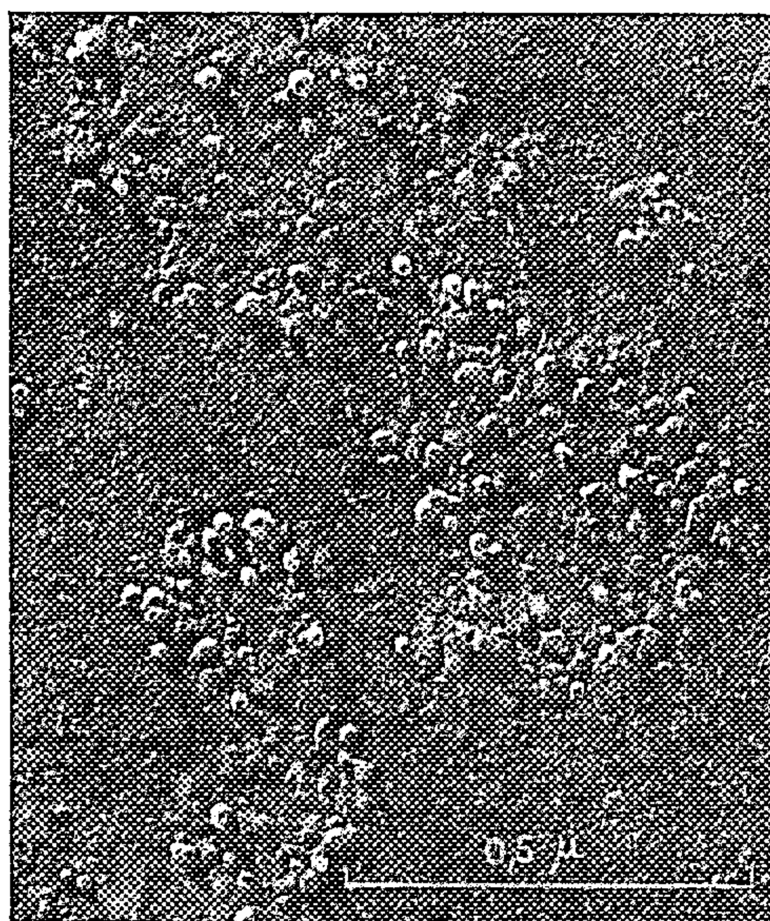


Fig. 2.



Fig. 3.

Fig. 2. — Préparation ombrée de ribonucléoprotéine. Angle d'ombrage : 15°.
Fig. 3. — Ferritine : assemblage caractéristique de sphères de 55 Å de diamètre.

Microscopie électronique. — Examiné au microscope électronique, notre préparation a donné, après ombrage, l'image suivante (*fig.* 2). Il s'agit de particules plus ou moins sphériques, de taille assez variable (150 à 300 Å).

Dans certaines préparations, nous avons pu mettre en évidence l'existence de ferritine, soit par sa constante de sédimentation (65 S) (11), soit par microscopie électronique (*fig.* 3) (12). Cette protéine, riche en fer, de densité 1,8 g/cm³, ne peut pas être séparée de la ribonucléoprotéine par la méthode au fréon-heptane.

L'électrophorèse, déjà utilisée avec succès pour débarrasser de la ferritine les préparations au désoxycholate (5), pourrait, dans notre cas, donner également satisfaction.

(*) Séance du 16 juin 1958.

(1) G. C. WEBSTER, *J. Biol. Chem.*, 229, 1957, p. 13.
(2) J. W. LITTLEFIELD et E. B. KELLER, *J. Biol. Chem.*, 224, 1957, p. 13.
(3) J. W. LITTLEFIELD, E. B. KELLER, J. GROSS et P. ZAMECNIK, *J. Biol. Chem.*, 217, 1955, p. 111.
(4) G. E. PALADE et P. SIEKEVITZ, *J. Biophys. and Biochem. Cytol.*, 2, 1956, p. 171.
(5) M. L. PETERMANN et M. G. HAMILTON, *J. Biol. Chem.*, 224, 1957, p. 725.
(6) M. B. HOAGLAND, P. C. ZAMECNIK et M. L. STEPHENSON, *Bioch. Bioph. Acta*, 24, 1957, p. 215.
(7) E. B. KELLER et P. C. ZAMECNIK, *J. Biol. Chem.*, 221, 1956, p. 45.
(8) A. E. GESSLER, C. E. BENDER et M. C. PARKINSON, *Trans. N. Y. Acad. Sc.*, 18, 1956, p. 701.
(9) A. L. DOUNCE, dans E. CHARGAFF et J. N. DAVIDSON, *The Nucleic Acids*, New-York, 2, 1955, p. 93.
(10) M. L. PETERMANN, Communication personnelle.
(11) A. ROTHEN, *J. Biol. Chem.*, 152, 1944, p. 679.
(12) J. L. FARRANT, *Bioch. Bioph. Acta*, 13, 1954, p. 569.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *L'isonicotylhydrazone de phospho-pyridoxal, rôle co-enzymatique.* Note (*) de M. PIERRE GONNARD, présentée par M. Gabriel Bertrand.

L'isonicotylhydrazone de phosphopyridoxal a été préparée par action de l'isoniazide sur le phosphate de pyridoxal en milieu hydro-alcoolique. Ce composé se comporte comme co-enzyme de la dopadécarboxylase rénale, plus actif que le cofacteur naturel : le phosphate de pyridoxal.

L'hydrazide isonicotinique (isoniazide) est inhibiteur de réactions enzymatiques comportant le phosphate de pyridoxal comme co-facteur; ce fait a été généralement interprété comme étant dû au blocage de la co-enzyme par formation d'hydrazone.

Cependant, dans un précédent travail (1), nous avons été amené à considérer que l'hydrazone était activatrice de la dopadécarboxylase rénale. L'effet inhibiteur de l'isoniazide ne se manifeste que pour des doses élevées, soit par action sur l'apo-enzyme, soit par action sur le substrat ou un dérivé (dopaquinone).

Nous nous sommes proposé de préparer l'isonicotylhydrazone de phosphopyridoxal et de vérifier si elle était effectivement activatrice de la dopadécarboxylation.

La préparation a été calquée sur celle de l'hydrazone de pyridoxal (elle-même inhibitrice de réactions enzymatiques) (2).

Des quantités équimoléculaires de phosphate de pyridoxal et d'isoniazide sont dissoutes dans l'alcool à 50°. On mélange les solutions et

chauffe à reflux pendant 1 h. L'hydrazone formée est insoluble dans le milieu, on la recueille sur un filtre en verre fritté, on la lave avec de l'alcool à 90° et sèche au dessiccateur.

Le composé de couleur orangée répond à la formule :



$$C_{14}H_{15}O_6N_4P = 366,$$

dont la composition centésimale est la suivante :

	Calculé.	Trouvé.
C	45,9	45,76
H	4,1	4,5
N	15,3	15,05
P	8,46	8,48

La mesure de la décarboxylation s'effectue par la méthode manométrique de Warburg dans les conditions exposées précédemment ([3]), ([4]).

Chaque fiole de Warburg contient 1,5 ml d'extrait rénal au 1/20e ou au 1/30e tamponné à pH 7,4, 2 mg de L-dihydroxyphénylalanine et des quantités variables de phosphate de pyridoxal ou d'hydrazone.

Le défaut en co-enzyme des préparations enzymatiques est très variable puisque l'addition de phosphate de pyridoxal en large excès (300 à 1000 μg par flacon) entraîne une décarboxylation de 135 à 318 % par rapport au témoin. L'hydrazone dans tous les cas active davantage la décarboxylation que le pyridoxal, dans des proportions allant de 15 à 200 % par rapport au témoin. Les quantités utilisées ont été de 50 à 1080 μg par flacon et les activités comparables, avec un léger fléchissement pour les doses élevées (400 à 1000 μg). Les actions ne sont pas cumulatives, ce qui montre bien que l'hydrazone remplace réellement le phosphate de pyridoxal.

Ces résultats montrent la possibilité, en modifiant la structure du phosphate de pyridoxal, d'obtenir une co-enzyme synthétique nouvelle plus active que le facteur naturel.

On doit reconsidérer le mécanisme chimique d'intervention du phosphate de pyridoxal, au moins dans un type de réaction où il intervient comme co-facteur (il restera à étudier d'autres systèmes). Il ne peut, en effet, être question d'envisager une combinaison quelconque avec des ions métalliques ou avec le substrat, dans laquelle serait impliquée la fonction aldéhyde, puisque celle-ci n'existe plus.

(*) Séance du 16 juin 1958.

(1) P. Gonnard et J. P. Nguyen Chi, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 40, 1958, p. 485.

(2) P. P. T. Sah, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 300.

(3) P. Gonnard, *Thèse Doct. Sc.*, Paris, 1948.

(4) P. Gonnard et G. Glikman, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 37, 1955, p. 501.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Présence de* D-*glucofuranose dans le glucose « pur ».* Note de M. **Alexandre F. Damanski** et **Eugène A. Klein**, présentée par M. Marcel Delépine.

Certains échantillons de glucose pur, commercial, contiennent du D-glucofuranose.

Nous avons oxydé, par la méthode de Criegee ([1]), deux échantillons de glucose commercial : le D-glucose USP (dextrose USP de « Retort Pharmaceutical Co », Long Island City, New-York, U. S. A.) et le D-glucose Analar de « BDH ». Nous avons constaté que le glucose USP n'est pas homogène, mais un mélange d'isomères pyranique et furanique.

Partie expérimentale. — Les échantillons sont desséchés sous vide, en présence de P_2O_5, à 56-57°, pendant 3 h. Le glucose USP contenait 3,2 % d'eau et le glucose BDH, 0,2 %. Le taux de glucose a été déterminé par la méthode de Schoorl et Luff ([2]). L'échantillon USP contenait 99,80 % de glucose et l'échantillon BDH, 99,85 %.

Les points de fusion étaient : 147°,8, pour le glucose USP ; 148°,1, pour le glucose BDH.

Les pouvoirs rotatoires étaient : $[\alpha]_D^{20}$ + 52°,2 ($\alpha = 5°,22$, $c = 10$, H_2O) ; $[\alpha]_D^{20}$ + 52,°25 ($\alpha = 5°,25$, $c = 10$, H_2O).

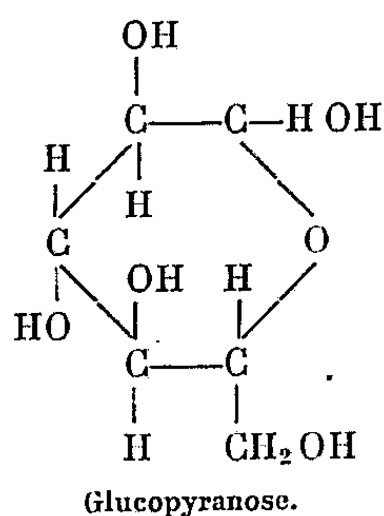
Les valeurs sont les mêmes pour les deux échantillons ([3]). Les chromatogrammes ne diffèrent que par la forme des taches. La tache du glucose BDH est ronde, celle du glucose USP est un peu allongée.

Les constantes physiques de ces deux glucoses sont donc semblables et l'on pourrait conclure à l'identité des deux échantillons. Cependant, l'oxydation par la méthode de Criegee montre qu'ils sont différents.

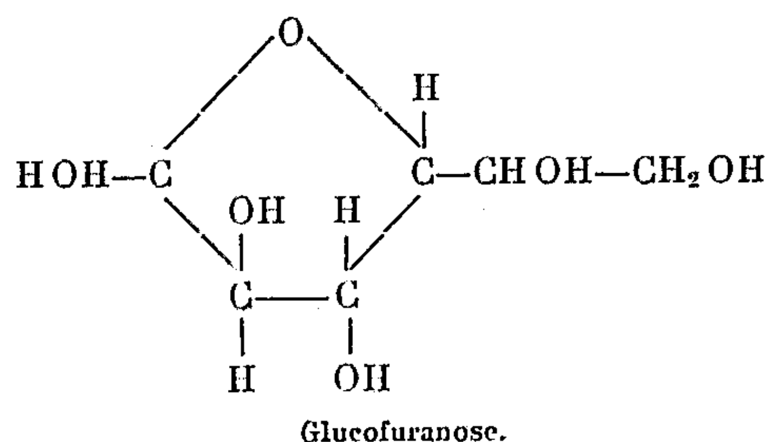
Nous avons appliqué la méthode de Criegee dans les conditions et dans les appareils recommandés par Hocket et ses coll. ([4]), à ceci près que nous avons remplacé le courant d'air sec par un courant d'azote pour entraîner l'aldéhyde formique, selon Backett et May ([5]). Nous avons constaté, avec surprise, que les deux échantillons de glucose réagissaient différemment à l'oxydation par le tétraacétate de plomb. Le glucose USP après deux heures d'oxydation, donne de l'aldéhyde formique. On obtient, par exemple 2,6 mg de formaldéhydehydrazone, de F+162-163°, avec 43 mg, de glucose USP. Quant au glucose BDH traité de la même façon, il ne donne pas de formaldéhyde, même après 5 h d'oxydation.

Discussion. Les deux échantillons analysés sont donc différents. Or, on sait que, par la méthode de Criegee, les fonctions alcooliques primaires sont oxydées lorsqu'elles sont voisines d'un oxhydryle et que le glucose pyranique ne possède pas de fonction alcoolique primaire placé à côté d'un autre hydroxyle. En revanche, dans le glucose furanique, ces deux fonctions sont voisines.

D'après nos résultats d'oxydation, nous pouvons conclure que le glucose UPS contient, environ 5,7 % de glucofuranose. Nous rappelons les formules de ces deux glucoses :



Glucopyranose.



Glucofuranose.

Peut-on expliquer la présence de glucofuranose dans le glucose USP par la méthode de préparation ou par la nature de la matière première ? Il nous semble qu'il serait très intéressant de répondre à cette question et qu'il serait important de savoir si la forme du glucose dépend de la matière première. En outre, il nous semble également important de montrer qu'il ne suffit pas, pour conclure à l'identité de deux échantillons, de déterminer les constantes habituelles, telles que point de fusion, pouvoir rotatoire ou R_f.

(1) R. Criegee, *Ann. Chem.*, 495, 1932, p. 211 ; *Z. Ang. Chem.*, 53, 1940, p. 321.
(2) Luff-Schoorl, *Chem. Weekblad*, 26, 1929, p. 130.
(3) L. Hough et coll., *J. Chem. Soc.*, 68, 1950, p. 1702.
(4) R. C. Hocket et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 925.
(5) Backet et C. May, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 1491.

(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté de Pharmacie, Belgrade.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Les effets de la carnitine, vitamine antidystrophique, et de ses dérivés sur la réserve alcaline plasmatique du Lapin.* Note (*) de M. **Raoul Lecoq**, présentée par M. René Fabre.

La carnitine et le carnitate de carnitine intervenant comme facteurs représentatifs de la vitamine antidystrophique exercent une action analogue sur la réserve alcaline plasmatique du Lapin, dans le sens de l'acidose.

Sous le nom de vitamine T de Gœtsch, un facteur indispensable à la croissance des termites et qui assure une plus rapide évolution du développement des blattes, des têtards et des souris, fut présenté comme un complexe associant un principe inconnu à de petites quantités de cyanocobalamine, d'acide folique, d'acide folinique, etc., mais dont l'activité biologique dépasse grandement celle des constituants secondaires. Fraenkel et ses collaborateurs, sous le nom de B_T, isolèrent un facteur d'activité

comparable, indispensable au développement du *Tenebrio molitor* et qui fut identifié avec la carnitine. Complexe T, carnitine et carnitate de carnitine furent, par la suite, utilisés en thérapeutique et montrèrent chez les prématurés, les enfants hypotrophiques ou anorexiques, ainsi que chez les adultes en état de dénutrition, une action antidystrophique analogue. Il nous a paru intéressant de rechercher les effets des diverses formes d'un même principe (la vitamine antidystrophique) sur la réserve alcaline du Lapin.

Nous avons donc utilisé conjointement le mélange complexe connu sous le nom de vitamine T de Gœtsch, le chlorhydrate de *dl*-carnitine et le carnitate de carnitine, dans lequel se trouvent unies deux molécules de carnitine.

Pour en apprécier les effets sur la réserve alcaline plasmatique, nous avons administré ces diverses substances dans la veine marginale de l'oreille de lapins adultes de 2 kg environ.

Selon notre méthode habituelle, des ponctions intracardiaques furent effectuées avant l'injection, puis 6 à 8 h et 24 h après [1], la réserve alcaline étant pratiquée sur le plasma sanguin recueilli sous huile de vaseline et additionné d'oxalate de potassium, selon la technique de Van Slyke [2].

La solution du complexe vitaminique T est un liquide coloré titrant par millilitre 1000 unités biologiques Gœtsch, cette unité représentant la plus petite quantité de substance active capable de provoquer l'apparition d'un bourgeon chez l'Hydre d'eau douce. Même diluée, cette solution reste assez choquante et nous n'avons pas pu injecter plus de 500 unités (en une fois).

La solution aqueuse de chlorhydrate de *dl*-carnitine à 0,50 g pour 100 ml, qui fut conjointement utilisée, se montra fortement acide et l'injection très douloureuse, aussi avons-nous dû neutraliser la solution avec un peu de soude diluée, l'injection de 5 ml s'effectuant ensuite sans difficulté.

La solution aqueuse de carnitate de carnitine à 5 %, bien que plus concentrée, ne présente pas les mêmes inconvénients; nous avons pu en injecter 5 ml sans réactions gênantes.

Les moyennes des résultats obtenus sur six lapins avec ces diverses préparations sont réunis dans le tableau ci-après :

Action de diverses sources de vitamine antidystrophique sur la réserve alcaline plasmatique du Lapin.

Produit utilisé.	Quantité injectée.	Réserve alcaline		
		avant injection.	6-8 h après.	24 h après.
Complexe vitaminique T de Gœtsch.....	500 unités	30,8	44,6	41,1
Chlorhydrate de carnitine..............	25 mg	32,6	31,3	29,1
Carnitate de carnitine.................	250 mg	40,1	37,9	32,9

Comme on peut s'en rendre compte, les modifications enregistrées sont assez différentes, puisque, dans le premier cas, on observe une augmentation de la réserve alcaline et, dans les deux autres cas, une diminution plus ou moins accentuée.

Il convient toutefois de ne pas oublier que le complexe T est impur et que les produits accessoires présents dans la solution peuvent perturber ou masquer l'effet du facteur essentiel sur la réserve alcaline plasmatique. Il est également possible que la manifestation sanguine qui lui correspond s'accompagne d'une réaction tissulaire inverse (des recherches inédites en cours nous conduisent à le penser).

Par contre, la carnitine et le carnitate de carnitine ont une action voisine, qui est dans le sens d'une acidose, mais ne peut être attribuée à l'acidité de la solution, celle-ci ayant été neutralisée avant l'injection. Pour se prononcer valablement sur l'action générale de ces substances, il faudrait toutefois connaître l'effet qu'elles exercent corollairement sur les tissus; c'est ce que nous nous proposons de rechercher.

Conclusions. — La carnitine et le carnitate de carnitine, substances intervenant comme facteurs représentatifs de la vitamine antidystrophique exercent une action analogue sur la réserve alcaline plasmatique du Lapin. Cette action se traduit par une diminution sensible et durable de la réserve alcaline, donc dans le sens d'une acidose.

Le complexe vitaminique T de Gœtsch, dont on a tendance à rapporter l'activité au même facteur antidystrophique, réagit d'une manière toute différente; l'augmentation de la réserve alcaline qu'il entraîne peut être due aux substances adjuvantes qui accompagnent le principe essentiel.

(*) Séance du 16 juin 1958.

(1) *Thérapie*, 1, 1946, p. 398; *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 975; *J. Physiol.*, Paris, 49, 1957, p. 270.

(2) D. D. Van Slyke, *J. Biol. Chem.*, 52, 1942, p. 495.

(*Centre hospitalier de Saint-Germain-en-Laye, Service Laboratoire.*)

SÉROLOGIE. — *Mise en évidence de nouvelles fractions protéiques dans le plasma humain.* Note (*) de MM. **Jacques Loeb**, **Jean Fine** et Mlle **Eugénia Waszczenko**, présentée par M. René Dujarric de la Rivière.

En soumettant un plasma humain à une électrophorèse en gel d'amidon, nous avons pu, dans certaines conditions, mettre en évidence un nombre beaucoup plus élevé de fractions protéiques que celui précédemment obtenu par la méthode originale (1). Le nombre de fractions individua-

lisées est même supérieur à celui obtenu par l'électrophorèse bidimensionnelle [2]. Ces résultats ont été obtenus dans les conditions expérimentales suivantes : application d'une différence de potentiel élevée (450 V pendant 18 h) à une température de + 4° C; cuves en plexiglas de grandes dimensions, dépôt d'une quantité de plasma de 1 ml.

L'emploi de gels en électrophorèse de zone ajoutant à la simple migration électrophorétique des protéines, une véritable ultrafiltration à travers le gel, permet de séparer les protéines plasmatiques en un nombre plus élevé de fractions que celui obtenu par l'électrophorèse classique. C'est ainsi qu'une fraction caractérisée par une mobilité déterminée peut se scinder, en gel d'amidon, en plusieurs fractions de mobilités apparemment différentes, et résultant d'une séparation par filtration de composés de masses moléculaires différentes. Cette technique a permis à Smithies de décrire dans le sérum humain un certain nombre de fractions protéiques dont certaines identifiées à l'Haptoglobine, et génétiquement transmises, conditionnent par leur présence ou leur absence, l'appartenance d'un individu à tel ou tel groupe d'Haptoglobine [3].

Protocole expérimental. — Le gel d'amidon, préparé selon la technique de Smithies, est coulé dans des cuves en « plexiglas » de grandes dimensions (380 × 58 × 25 mm). Le dépôt de plasma est réalisé en découpant dans le gel, un réservoir (40 × 2 mm) dans lequel on coule un mélange à parties égales d'amidon soluble Merck à 30 % dans du tampon borate 0,025 M. et de plasma. Le passage du courant dans le gel est assuré par des bandes de papier épais « Cofram Mab C 3 ». On soumet le gel à une différence de potentiel de 450 V pendant 18 h en enceinte refroidie à + 4° C. Après électrophorèse, la fixation des protéines est réalisée par une solution d'acide acétique à 5 %. On colore enfin les gels coupés transversalement par une solution d'Amidoschwarz 10 B à 1 ‰ dans un tampon acétate de sodium 0,1 M et acide acétique M. La décoloration du fond se fait par une solution d'acide acétique à 5 %. Dans de telles conditions, nous avons pu dénombrer, dans un plasma de groupe II, 23 composants protéiques distincts. Du côté cathodique du point de dépôt du plasma, on peut noter deux bandes de globulines γ (γ_1 et γ_2). Du côté anodique, on distingue en allant de la plus faible mobilité à la mobilité la plus élevée :

— deux bandes, moins rapides que les α_2 lentes ($S\alpha_2$), dont l'une correspond aux β-lipoprotéines de haut poids moléculaire et est colorable par le noir Cerol B;

— une bande de globulines $S\alpha_2$;

— neuf bandes intermédiaires entre les α_2 lentes et les β_C-globulines;

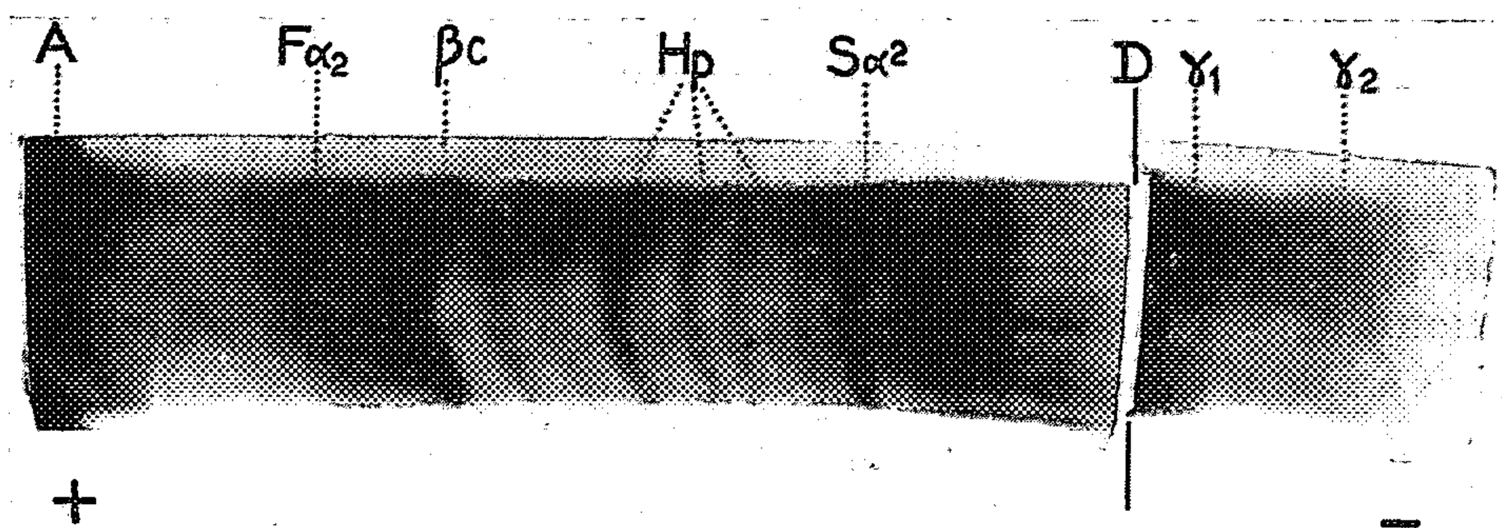
— une bande de globulines β_C;

— une bande intermédiaire entre les β_C-globulines et les α_2 rapides;

— la bande des α_2 rapides;

— cinq bandes intermédiaires entre les α_2 rapides et la frontière des albumines, enfin les albumines (voir *fig.*).

Les résultats récents obtenus par Poulik et Smithies en électrophorèse bidimensionnelle ([2]) permettent de penser que, parmi ces cinq bandes post-albuminiques, certaines correspondent à des α_1-globulines. Le constituant précédant les β_C-globulines pourrait correspondre à une autre globuline β. Enfin sur les neuf bandes situées entre les globulines β_C et les Slow α_2, cinq au moins représentent les protéines spécifiques du type 2 d'haptoglobine.



Electrophorèse en gel d'amidon d'un plasma humain de groupe 2.

La séparation des globulines γ en deux fractions revêt une particulière importance car jusqu'alors les globulines γ_1 et γ_2 n'ont pu être nettement mises en évidence par l'électrophorèse de zone. Du point de vue pathologique nous avons constaté des augmentations portant sur l'une ou l'autre de ces fractions, en particulier dans des sérums contenant une macroglobuline.

Cette technique, par le nombre de composants plasmatiques qu'elle permet d'observer, est particulièrement indiquée pour contrôler l'homogénéité ou l'hétérogénéité des fractions protéiques obtenues par les méthodes classiques de fractionnement. Elle peut permettre également la purification de telles fractions.

(*) Séance du 16 juin 1958.

([1]) O. Smithies, *Biochem. J.*, 61, 1955, p. 629.
([2]) M. D. Poulik et O. Smithies, *Biochem. J.*, 68, 1958, p. 636.
([3]) O. Smithies et N. Ford Walker, *Nature*, 176, 1955, p. 1265; 178, 1956, p. 694.

(*Centre National de Transfusion sanguine.*)

SÉROLOGIE. — *Analyse immuno-chimique de la γ_1-macroglobuline du sérum humain et quelques considérations concernant sa nature.* Note (*) de M. **Georges Sandor**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'apparentement immunologique entre la γ_1-macroglobuline et les γ-globulines est très proche et s'interprète si l'on admet que la première est un polymère des secondes, un « motif » immunologique neuf revenant aux liaisons entre les monomères.

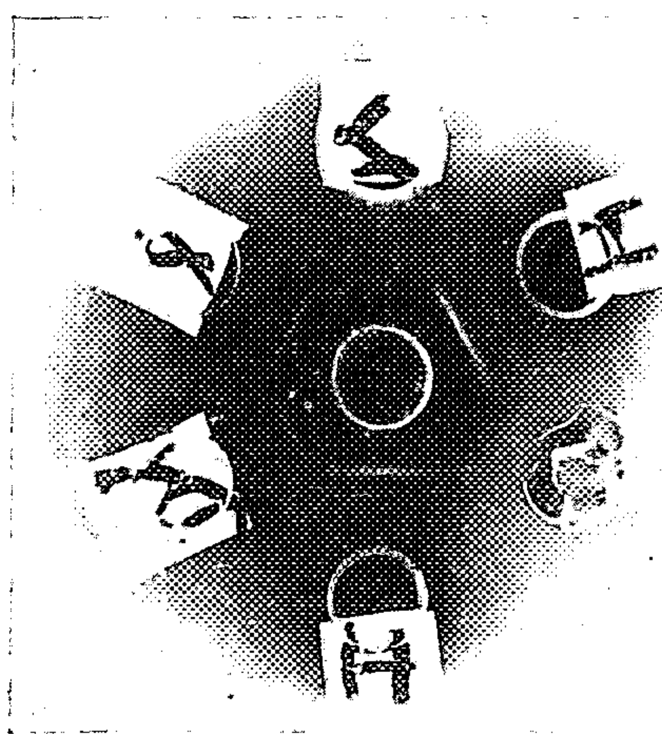
Mac Farlane [1] a démontré, il y a un moment déjà, que le sérum normal contient, en proportion faible, une fraction qui sédimente rapidement dans l'ultracentrifugeuse. Les travaux de Davis et de ses collègues [2] ont prouvé que celle-ci est hétérogène du point de vue électrophorétique et l'électrophorèse en zones a permis à Wallenius, Trautman, Franklin et Kunkel [3] d'en isoler une γ_1- et une α_2-globuline. La γ_1-macroglobuline, l'objet du présent travail, est obtenue à l'état pur par Mueller-Eberhard, Kunkel et Franklin [4] qui montrent le caractère hautement spécifique des glucides qui rentrent dans sa composition. Mais ses relations avec les γ-globulines restent débattues. Elle possède indiscutablement une spécificité immunologique propre [5], [6], [7] et Grabar et ses collègues [6] semblent même admettre que son individualité est absolue puisqu'ils ne relèvent pas à l'immuno-électrophorèse de coalescence partielle entre son trait de précipitation et celui des γ-globulines; c'est pour cette raison, très certainement, qu'ils préfèrent le terme : β_2-macroglobuline. Par contre, Franklin et Kunkel [7] soutiennent son apparentement immunologique aux γ-globulines.

Nous avons eu à notre disposition trois préparations relativement purifiées de γ_1-macroglobuline; l'une fut obtenue à partir du sérum d'un Européen atteint de macroglobulinémie, l'autre à partir d'un mélange de sérums de macroglobulinémiques Africains [rappelons, en effet, que ces deux types de macroglobulinémies semblent être distincts [8]] et la troisième à partir du sérum normal. Les préparations, enrichies en γ_1-macroglobuline, obtenues uniquement par fractionnements isoélectriques, contiennent environ 80 % de macroglobulines pour celles qui sont d'origine pathologique et sensiblement 30 % seulement pour celle qui provient du sérum normal.

Un sérum de lapin anti-γ-globulines humaines, homogène du point de vue immunologique, a été préparé par nous à l'aide d'une préparation γ-globulinique particulièrement pure. Un sérum de lapin anti-γ_1-macroglobuline humaine nous a été envoyé par M. Franklin, de l'Institut Rockefeller de New-York; les impuretés immunologiques furent éliminées de ce sérum par saturation à l'aide d'un mélange de globulines adéquates.

Nous utilisons uniquement la méthode de double-diffusion en gélose d'Ouchterlony.

Les deux préparations enrichies en γ_1-macroglobuline de source pathologique donnent une réaction d'identité avec les γ-globulines du sérum normal (*fig.* 1); sans pouvoir dire si cette réaction d'identité est due à la présence de γ-globulines dans ces préparations, nous concluons à l'absence



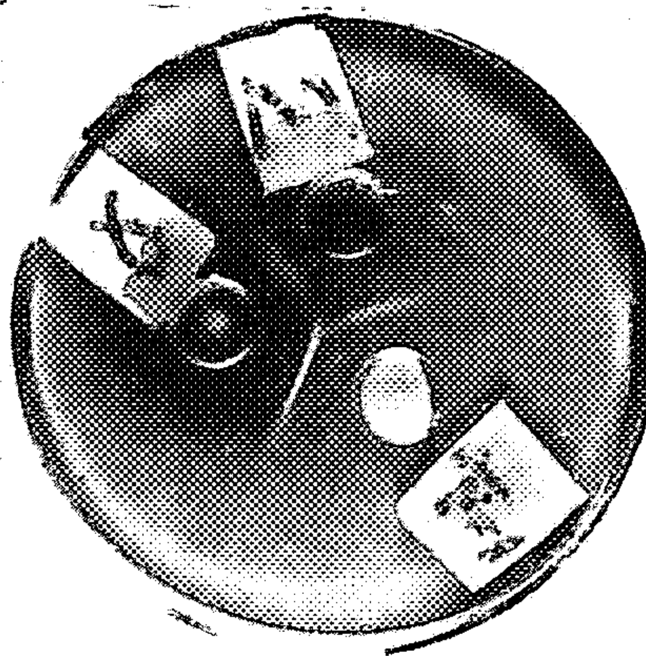


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Réaction immuno-chimique entre les concentrats macroglobuliniques et le sérum de lapin anti-γ-globulines humaines.

Dans les godets externes sont placés en passant du bas vers le haut : *a.* sérum humain normal tel que; *b.* concentrat de macroglobulines obtenu à partir du sérum d'un Africain atteint de macroglobulinémie; *c.* γ-globulines du sérum humain normal; *d.* concentrat de macroglobulines isolé à partir du sérum d'un Européen atteint de macroglobulinémie; *e.* sérum humain normal tel que. Les fractions protéidiques ont une concentration de 1 %. L'antisérum se trouve dans le godet du milieu.

Fig. 2. — Réaction immuno-chimique entre le concentrat macroglobulinique et les deux anti-sérums du lapin, anti-γ-globulines et anti-γ_1-macroglobuline.

Les godets contiennent en allant de gauche vers la droite : *a.* le sérum anti-γ-globulines; *b.* le sérum anti-γ_1-macroglobuline; *c.* concentrat obtenu à partir d'un mélange de sérums de macroglobulinémiques Africains. La concentration de ce dernier est de 1 %.

d'anomalies immunochimiques. Pour étudier les relations immunologiques qui existent entre les γ-globulines, d'une part, et la γ_1-macroglobuline, d'autre part, nous avons fait réagir sur la même plaque de gélose les préparations relativement purifiées de macroglobulines, simultanément, avec le sérum anti-γ-globulines et avec le sérum anti-γ_1-macroglobuline. Les résultats obtenus avec les trois concentrats sont identiques, aussi il suffit de considérer ceux fournis par l'un d'eux bien présentés par la figure 2. Nous voyons que le trait de précipitation établi entre le concentrat et le sérum anti-γ-globulines traverse nettement celui issu de la réaction du premier avec le sérum anti-γ_1-macroglobuline pour continuer par un trait établi entre les deux immunsérums; ce dernier s'explique par le

fait que le sérum anti-γ_1-macroglobuline a été saturé par un excès de γ-globulines humaines. Par contre, le trait de précipitation « macroglobulinique », nettement dévié par celui des γ-globulines, se confond avec ce dernier sans le traverser. Ce cliché prouve, sans contestation, à la fois l'apparentement et l'individualité immunochimiques de la γ_1-macroglobuline; le premier découle de la coalescence des traits de précipitation et la deuxième du fait que la précipitation se produit malgré la saturation du sérum anti-macroglobuline par un excès de γ-globulines.

Un problème délicat est posé par le fait que le trait de précipitation macroglobulinique ne traverse pas celui des γ-globulines. Précisons — puisque Franklin et Kunkel (7) prétendent avoir observé le croisement des traits — que nous avons modifié la distance entre les godets et les concentrations des réactifs, sans obtenir de modifications. Or, suivant une notion qui tend à devenir classique, le trait de précipitation macroglobulinique, répondant à un « motif » absent des γ-globulines, devrait traverser le trait de précipitation de ces dernières. Nous voyons que cette notion « classique » doit être révisée.

Quoi qu'il en soit, nous devons conclure que la γ_1-macroglobuline est un proche parent des γ-globulines. Rappelons à ce sujet que Deutsch et Morton (9) ont obtenu, à l'aide de mercaptans, une dissociation de la γ_1-macroglobuline en monomères ayant le poids moléculaire des γ-globulines et Heidelber et ses collaborateurs (10) ont conclu de leurs études immunochimiques il y a déjà plusieurs années que la macroglobuline comparable du sérum de cheval n'était qu'un polymère des γ-globulines. Nous concluerions volontiers dans le même sens en ajoutant qu'un « motif » immunologique spécifique revient aux liaisons entre les monomères. Le terme de β_2-macroglobuline, employé par Grabar et ses collaborateurs (6) est, enfin, condamnable.

(*) Séance du 16 juin 1958.

(1) A. S. Mac Farlane, *Biochem. J.*, 29, 1935, p. 660.

(2) B. D. Davis, D. H. Moore, E. A. Kabat et A. Harris, *J. Immun.*, 50, 1945, p. 1.

(3) G. Wallenius, R. Trautman, E. C. Franklin et H. G. Kunkel, *Fed. Proc.*, 15, 1956, p. 378.

(4) H. J. Mueller-Eberhard, H. G. Kunkel et E. C. Franklin, *Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 93, 1956, p. 146.

(5) L. Korngold, *Fed. Proc.*, 15, 1956, p. 597.

(6) P. Burtin, L. Hartmann, J. Heremans, J. J. Scheidegger, F. Westendorp-Boerma, R. Wieme, C. Wunderly, R. Fauvert et P. Grabar, *Revue franç. d'Ét. clin. biol.*, 2, 1957, p. 161.

(7) E. C. Franklin et H. G. Kunkel, *J. Immun.*, 78, 1957, p. 11.

(8) G. Sandor, R. Vargues, J. Colas-Belcour et P. Slizewicz, *Bull. Acad. Nat. Méd.*, 142, 1958, p. 289.

(9) H. F. Deutsch et J. I. Morton, *Science*, 125, 1957, p. 600.

(10) H. P. Treffers, D. H. Moore et M. Heidelberger, *J. exper. Med.*, 75, 1942, p. 135.

IMMUNOLOGIE. — *Action du formol et de la chaleur sur les propriétés immunologiques de l'ovalbumine.* Note de M. **Jean-Jacques Pérez** et Mlle **Cécile Sergent**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Le formol seul ne modifie pas la spécificité immunologique de l'ovalbumine; mais le chauffage de l'ovalbumine formolée détruit la spécificité d'origine et fait apparaître une spécificité de dénaturation.

Nous avons étudié précédemment [1] l'action du formol et de la chaleur sur les propriétés immunologiques d'une protéine pure : l'albumine cristallisée du sérum de cheval. La sérum-albumine ayant des caractères physico-chimiques très particuliers, nous avons examiné le comportement d'autres protéines pures soumises au même traitement. Nous rapportons, ici, les résultats obtenus avec l'ovalbumine cristallisée.

L'ovalbumine utilisée a été préparée par la méthode de Sörensen et Höyrup [2] et purifiée par douze cristallisations successives. L'action du formol et de la chaleur sur les protéines dépendant des conditions opératoires, il était indispensable — pour pouvoir comparer les résultats obtenus — que l'ovalbumine et la sérum-albumine soient traitées rigoureusement dans les mêmes conditions. Or, l'ovalbumine formolée coagule par chauffage à 100° si le pH n'est pas maintenu au voisinage de la neutralité au cours du chauffage [3]. Cette condition est difficile à réaliser si l'on neutralise avec l'ammoniaque comme nous l'avions fait avec la sérum-albumine. Nous avons alors adopté la technique suivante : une solution à 5 % d'ovalbumine, neutre et renfermant 0,9 % de ClNa, est additionnée de quantité suffisante de formol neutre à 40 % pour réaliser une concentration finale en aldéhyde formique de 0,25 %. Le mélange est neutralisé à pH 7 avec de la soude, puis abandonné 16 h à la température du laboratoire. On ajuste alors le pH à 7,2-7,3, puis on chauffe, en ampoule scellée, dans un bain-marie bouillant. Après quelques minutes de chauffage à 100°, on ajuste à nouveau le pH à 7,3. L'ovalbumine formolée peut ensuite être chauffée pendant plusieurs heures à 100° sans se troubler ni coaguler [4]. Nous avons alors examiné, comparativement, par la méthode quantitative de Heidelberger et Kendall [5], le pouvoir précipitant de l'ovalbumine normale, de l'ovalbumine formolée et de l'ovalbumine formolée et chauffée (O. F. C.) avec des immunsérums de lapin anti-ovalbumine normale. On constate — comme avec la sérum-albumine — que l'action du formol seul ne modifie pas le pouvoir précipitant de l'ovalbumine : les courbes de précipitation des immunsérums anti-ovalbumine avec l'ovalbumine et avec l'ovalbumine formolée sont superposables, à l'équivalence la même quantité d'anticorps est précipitée et le rapport anticorps/antigène est le

même (voisin de 7). Par contre, le chauffage à 100° de l'ovalbumine formolée entraîne presque immédiatement une diminution considérable du pouvoir précipitant et le supprime complètement en moins de 1 h. Rappelons qu'avec la sérum-albumine, le pouvoir précipitant spécifique ne diminue que très progressivement par chauffage à 100° et ne disparaît généralement pas complètement, même après un chauffage prolongé.

Pour savoir si la disparition du pouvoir précipitant de l'O. F. C. provenait d'un changement de spécificité antigénique, nous avons immunisé des lapins avec de l'O. F. C. par une série d'injections intraveineuses. L'O. F. C. s'est montrée — comme la sérum-albumine formolée-chauffée — un très mauvais antigène; cependant, avec le quart des animaux, nous avons obtenu des sérums précipitants renfermant au maximum 0,120 mg d'azote d'anticorps par millilitre (alors qu'avec l'ovalbumine on obtient des taux dépassant 1,5 mg). Puis, nous avons examiné le pouvoir précipitant des immunsérums ainsi obtenus avec l'ovalbumine, l'ovalbumine formolée et l'O. F. C. et constaté que seule l'O. F. C. précipite avec ces immunsérums. Le traitement par la chaleur de l'ovalbumine formolée entraîne donc un changement complet de spécificité antigénique puisque l'O. F. C. ne précipite pas avec les immunsérums anti-ovalbumine et que l'ovalbumine ne précipite pas avec les immunsérums anti-O. F. C. Le formolage seul n'entraîne pas de changement de spécificité de l'ovalbumine : l'ovalbumine formolée a la même spécificité immunologique que l'ovalbumine normale. L'ovalbumine dénaturée par acidification ([6]), par l'urée ou par la chaleur précipite avec les immunsérums anti-O. F. C. et peut précipiter la totalité des anticorps anti-O. F. C.; cependant, la dénaturation, dans ces conditions, entraîne une transformation moins complète que le traitement par le formol et la chaleur car l'ovalbumine dénaturée précipite également les anticorps anti-ovalbumine, comme l'avait déjà observé Heidelberger. L'action du formol seul n'entraîne donc aucun changement de spécificité immunologique, ce qui s'accorde avec les faits observés par désamination de l'ovalbumine par NO_2 ([6]); mais le chauffage de l'ovalbumine formolée provoque l'apparition d'une spécificité nouvelle identique à la spécificité de dénaturation. Il y a donc une grande différence entre le comportement de l'ovalbumine et celui de la sérum-albumine pour laquelle le chauffage de l'albumine formolée n'entraîne pas l'apparition d'une spécificité nouvelle. Ce dernier fait ne paraît pouvoir s'expliquer — nous l'avons déjà vu ([1]) — qu'en admettant qu'une partie de la topographie de surface de l'albumine n'est pas modifiée par l'action du formol et de la chaleur ([7]). Cette interprétation ne peut s'appliquer à l'O. F. C. puisque celle-ci a une spécificité différente de l'ovalbumine. L'O. F. C. aurait une structure et une forme définie différentes de celles de l'ovalbumine native et cette nouvelle structure serait celle de l'ovalbumine dénaturée. Le chauffage aurait

donc une action dénaturante identique sur l'ovalbumine native et sur l'ovalbumine formolée. Cependant, sous l'action du chauffage, l'ovalbumine formolée, à pH 7, reste en solution tandis que l'ovalbumine coagule. En réalité, le formol ne « stabilise » pas l'ovalbumine, il permet seulement de maintenir en solution l'ovalbumine dénaturée. L'explication de ce fait paraît simple : le formol, en bloquant les groupements NH_3^+ de l'ovalbumine, augmente sa charge négative globale qui devient assez grande pour empêcher des contacts effectifs entre les molécules et, par suite, empêcher la coagulation de l'ovalbumine dénaturée. Ce fait est d'autant plus probable que la solution d'ovalbumine à 5 % ne coagule pas par chauffage à pH 8,5, vraisemblablement — en partie au moins — parce que l'élévation du pH augmente les charges négatives de l'ovalbumine. Au contraire, l'ovalbumine formolée coagule par chauffage si l'on abaisse le pH, ce qui a pour effet de diminuer la charge négative de l'ovalbumine formolée. On peut illustrer ces faits par l'immunoélectrophorèse suivant la technique de Grabar et Williams (8). Cette technique montre que l'augmentation de la charge négative globale de la molécule d'ovalbumine entraîne une augmentation de la vitesse de migration électrophorétique mais ne modifie pas sa spécificité immunologique.

En résumé : deux protéines pures, l'ovalbumine et la sérum-albumine, se comportent différemment sous l'action combinée du formol et de la chaleur. L'ovalbumine — au contraire de la sérum-albumine — acquiert, par ce traitement, une spécificité immunologique différente de celle de l'ovalbumine. Ces faits montrent, en outre, une fois de plus, que si les groupements NH_3^+ des protéines ont une grande importance sur leurs propriétés physiques, ils en ont peu sur leur spécificité immunologique.

(1) Pérez, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1181; 242, 1956, p. 204.

(2) Sörensen et Höyrup, *C. R. Lab. Carlsberg*, 12, 1915, p. 12.

(3) Enselme et Tigaud, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 39, 1957, p. 279.

(4) Nous avons vérifié que cette modification de technique n'apportait aucun changement aux résultats déjà publiés avec la sérum-albumine.

(5) Heidelberger et Kendall, *J. Exp. Med.*, 50, 1929, p. 809.

(6) Maurer et Heidelberger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 2076.

(7) On peut admettre, par exemple, que les groupements constituant les sites spécifiques de l'albumine seraient séparés par le dépliement de la molécule sous l'action du chauffage. Heidelberger, *Ann. Rev. Biochem.*, 25, 1956, p. 641.

(8) Grabar et Williams, *Bioph. Bioch. Acta*, 10, 1953, p. 193; 17, 1955, p. 67.

A 15 h 35 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

Sur la proposition de M. **Jean Piveteau**, la délégation française à la Session de l'**Union paléontologique internationale**, qui aura lieu à Londres les 16 et 17 juillet 1958, est ainsi composée :

M. et Mme **Henri Termier**, Mme **Éliane Basse de Menorval**, M. **Jean Roger**.

La séance est levée à 15 h 45.

L. B.

ERRATA.

—

(*Comptes rendus* du 12 mai 1958.)

Note présentée le même jour, de MM. *Robert Denamur, Guy Fauconneau* et Mlle *Geneviève Guntz*, Isolement d'un nouveau nucléotide dans le lait de Brebis : le guanosine 5′-diphosphate-fucose :

Page 2822, 28e ligne, *au lieu de* « Dower 1 », *lire* « Dowex 1 ».
» » 31e ligne, *au lieu de* des marques, *lire* des marqueurs.
» » 40e ligne, *au lieu de* par rapport au 1-fucose, *lire* par rapport au *l*-fucose.
» » 41e ligne, *au lieu de* comme le 1-fucose, *lire* comme le *l*-fucose.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE MAI 1958.

(*suite*).

Comptes rendus des travaux de la conférence internationale de Genève sur l'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques. Bucarest, Éditions de l'Académie de la République populaire roumaine, 1957; 1 fasc. 23,5 cm.

Contribuciones cientificas. Serie Botanica, Volumen I, numero I : *Géneros de Desmidiaceæ de la Republica Argentina*, por SARA YACUBSON. Numero II : *El género Scutellinia en la Argentina*, por IRMA J. GAMUNDI. Buenos Aires, Universidad, Facultad de Ciencias exactas y naturales, 1956; 2 fasc. 24 cm.

Publicationes de la Comision nacional de energia atomica, serie geologia, vol. I, nº 1 : *Contribucion al conocimiento de Algunas uraninitas y Pechblendas de la Republica Argentina*, por C. E. GORDILLO, E. LINARES y R. J. POLJAK. Buenos Aires, 1957; 1 fasc. 26 cm.

Biblioteca Medicalà. VIII. *Diagnosticul de Laborator al inframicrobiozelor umane*, de N. CAJAL. Bucuresti, Editura Acadeimiei Republicii populare romîne, 1958; 1 vol. 24 cm.

Id. IX. *Gastritele*, de S. IAGNOV, V. V. MAXIMILIAN. Bucuresti, Editura Academiei Republicii populare romîne, 1958; 1 vol. 24 cm.

Morfogeneza vitelusului, de VASILE D. MÎRZA, MARIA E. TEODORESCU. Bucuresti, Editura Academiei Republicii populare romîne, 1958; 1 fasc. 20,5 cm.

Bibliografia fizicii romîne biografii, de CONSTANTIN G. BEDREAG. Bucuresti, Biblioteca societatii destiinte Matematice si fizice Din R. P. P., 1957; 1 fasc. 20,5 cm.

Acta tuberculosea scandinavica. Supplément XLII. *The observer error in multiple interpretation of photofluorograms*, by HANNS J. BAUER, Thèse. Copenhagen, Ejnar Munksgaard, 1958; 1 vol. 25 cm.

Studies on preparative vertical zone electrophoresis with special reference to the Isolation of some protein fractions from individual Human Sera at pH 4-6, by A. HELGE F. LAURELL. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1958; 1 fasc. 23 cm.

Studies of the swedish heterobasidiomycetes and aphyllophorales with special regard to the family corticiaceæ, by JOHN ERIKSSON. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1958; 1 fasc. 24,5 cm.

Elektro-Nystagmografi vid kaloriskt och rotatoriskt prov, av JAN STAHLE. Thèse. Uppsala, Almqvist and Boktryckeri AB, 1958; 1 fasc. 26,5 cm.

Acta Oto-Laryngologica. Supplementum 139. *The tympanic muscles and their reflexes : Physiology and Pharmacology with special regard to noise generation by the muscles*, by Richard Wersäll. Thèse. Uppsala, Appelbergs Boktryckeri AB, 1958; 1 fasc. 26,5 cm.

Construction of an Electronic Time-Delay and Pulse-Height Analyser with Associated Equipment. Application to measurements on Short-lived Alpha-Emitters and Nuclear Isomers, by Per-Arne Tove. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1958; 1 fasc. 24 cm.

Spectroscopic investigations of some isotopes in the nuclear lead region. Construction of a Beta-Ray Spectrometer, by Edvin Arbman. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1958; 1 fasc. 24 cm.

(*A suivre.*)



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 30 JUIN 1958.

PRÉSIDENCE DE M. PAUL MONTEL.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** annonce que la prochaine séance annuelle des prix aura lieu le lundi 15 décembre 1958.

Notice nécrologique (*) *sur le Professeur* ÉDOUARD HOUDREMONT, *Membre Correspondant de l'Académie des Sciences;*
par M. **Albert Portevin**.

Le Professeur **Édouard Houdremont** est né à Luxembourg le 19 mai 1896; le Luxembourg ne possédant pas d'école de Métallurgie de même, à cette époque, que l'Est de la France, il est allé, comme bien d'autres de ses compatriotes, depuis métallurgistes réputés, faire ses études en Allemagne; mais, dès 1919 avant même la fin de ses études à l'Université Technique de Berlin, il est adjoint au Professeur Mathesius qui y enseignait la Métallurgie.

Dès lors, sa carrière métallurgique se trouve partagée entre l'enseignement et la technique, celle-ci orientée vers la recherche et les applications de la science.

Il a été ainsi :

1° d'une part, professeur à Aix-la-Chapelle, docteur *honoris causa* de Berlin, Membre de l'Académie des Sciences et Lettres de Mayence;

2° d'autre part, chef du Département de Recherches, puis directeur et administrateur successivement des Aciéries de Crefeld, Krupp et de Bochum.

Ses études et travaux font l'objet de plus de 75 publications scientifiques, et même philosophiques, ayant trait à tous les problèmes importants touchant la fabrication, la transformation, les propriétés et l'utili-

sation des aciers ordinaires et spéciaux. En particulier, c'est lui qui a trouvé que l'origine des défauts nommés « flocons », particulièrement fréquents dans certains aciers spéciaux, devait être rattachée à la présence et l'évolution de l'hydrogène dans les métaux permettant ainsi d'instituer les remèdes appropriés à ce défaut grave, qui, à certains moments, a constitué un véritable fléau pour les grosses pièces nécessaires à la Marine et l'Artillerie.

Il est l'auteur du *Handbuch für Sonderstahlkunde*, Traité de 1400 pages, universellement connu et apprécié de tous ceux qui s'occupent d'aciers spéciaux, et qui a atteint sa troisième édition.

Le V. D. E h (Verein Deutscher Eisenhüttenleute), Association des Sidérurgistes Allemands, l'avait chargé de diriger le Comité du Contrôle de la qualité de l'acier et qui avait décerné sa plus haute récompense, la Médaille Carl Lueg, et l'Institut International de Soudure lui a confié la Présidence de la Commission du Comportement des métaux en soudage.

De son côté, la Société Française de Métallurgie l'avait désigné comme Membre d'honneur et avait envisagé pour l'année prochaine de lui décerner sa plus haute récompense, la Grande Médaille à l'effigie d'Osmond.

L'Académie des Sciences l'avait élu comme membre correspondant dans la division des Sciences Appliquées à l'Industrie dont il était excellemment représentatif.

La soudaineté de sa disparition survenue à Essen, le 10 juin 1958, et l'éloignement, ne m'ont pas permis comme je l'aurais désiré, d'être présent à son inhumation et de rappeler qu'en évoquant le souvenir de son père, il me disait un jour que son plus cher désir était d'être accompagné à sa dernière demeure d'une pelletée de terre française, et j'aurais tenu à rendre hommage à la haute valeur morale et à la fidélité de l'amitié et du souvenir d'une des grandes figures de la métallographie et de la métallurgie actuelles.

(*) Séance du 23 juin 1958.

HYDRAULIQUE. — *Manœuvres rythmiques avec cheminée d'équilibre déversante en l'absence de pertes de charge.* Note (*) de M. **Léopold Escande.**

Étude des manœuvres rythmiques susceptibles de provoquer le déversement maximum en ne tenant pas compte des pertes de charge.

Nous avons eu l'occasion d'étudier, de façon complète, les oscillations susceptibles d'être engendrées dans les chambres d'équilibre par des manœuvres superposées et de montrer que leur amplitude peut dépasser très notablement

les plus fortes valeurs correspondant à une manœuvre isolée de fermeture ou d'ouverture (1).

Dans la présente Note, nous abordons un problème analogue, relatif à une chambre d'équilibre déversante, en négligeant les pertes de charge, dans une première approximation.

Nous supposons que le seuil, situé à la cote A au-dessus du niveau statique a une longueur pratiquement infinie, de telle sorte qu'on peut négliger l'épaisseur de la lame déversante.

1. Le déversement s'achève, le débit des turbines étant nul : la vitesse W est nulle dans le canal d'amenée et le mouvement de retour s'amorce suivant la loi

$$Z = A\cos\frac{2\pi t}{T} \tag{1}$$

$T = 2\pi\sqrt{LF/gf}$ désignant la période du système chambre d'équilibre canal d'amenée considéré, avec les notations habituelles.

2. A un instant t_1, on provoque une ouverture instantanée de débit $Q_0 (Q_0 = fW_0 = FU_0)$ ce qui impose à l'oscillation du plan d'eau la loi :

$$Z = \lambda \sin\left[\frac{2\pi}{T}(t - t_1) + \psi\right], \tag{2}$$

avec les conditions initiales

$$Z = A\cos\frac{2\pi t_1}{T},$$

$$V = -\frac{2\pi A}{T}\sin\frac{2\pi t_1}{T} - V_0.$$

On en déduit

$$\left\{\begin{array}{l} \mathrm{tg}\,\psi = -\dfrac{a\cos 2\pi t'_1}{a\sin 2\pi t'_1 + 1}, \\ \lambda = -Z_*\sqrt{a^2 + 2a\sin 2\pi t'_1 + 1}, \end{array}\right. \tag{3}$$

avec

$$Z_* = V_0\frac{T}{2\pi}, \qquad a = \frac{A}{Z_*}, \qquad t'_1 = \frac{t_1}{T}.$$

La plus forte valeur de λ correspond à

$$\sin 2\pi t'_1 = 1 \qquad \text{ou} \qquad t_1 = \frac{T}{4}. \tag{4}$$

La manœuvre d'ouverture la plus énergique doit intervenir après un quart de période, à l'instant où la vitesse W dans le canal d'amenée, dirigée vers le réservoir amont, est maximum en valeur absolue et où l'on a $Z = 0$.

En supposant la manœuvre réalisée à cet instant, on obtient la loi du mouvement

$$Z = (a+1)Z_*\cos\frac{2\pi t}{T} \qquad \text{pour} \quad t > t_1 = \frac{T}{4}. \tag{5}$$

3. A un instant postérieur $t_2 > t_1$, on réalise une fermeture complète instantanée du débit Q_0, ce qui donne une nouvelle loi du mouvement

$$Z = B \cos[2\pi(t - t_2) + \mu], \tag{6}$$

avec les conditions initiales

$$Z = (a+1) Z_* \cos 2\pi t'_2,$$
$$V = -(a+1) V_0 \sin 2\pi t'_2 + V_0, \qquad \text{avec} \quad t'_2 = \frac{t_2}{T}.$$

On en déduit :

$$\left\{ \begin{aligned} \operatorname{tg} \mu &= \frac{(a+1)\sin 2\pi t'_2 - 1}{(a+1)\cos 2\pi t'_2}, \\ B &= Z_* \sqrt{(a+1)^2 - 2(a+1)\sin 2\pi t'_2 + 1}. \end{aligned} \right. \tag{7}$$

La plus forte valeur de B correspond à

$$\sin 2\pi t'_2 = -1 \qquad \text{ou} \qquad t_2 = \frac{3T}{4}.$$

La fermeture la plus dangereuse intervient à l'instant $t_2 = 3T/4$ où la vitesse W, dirigée vers la chambre d'équilibre est maximum et où Z reprend la valeur zéro.

Elle conduit à la loi d'oscillations

$$Z = (a+2) Z_* \cos \frac{2\pi t}{T},$$
$$V = -\frac{2\pi}{T}(a+2) Z_* \sin \frac{2\pi t}{T} \qquad \text{pour} \quad t > t_2 = \frac{3T}{4}.$$

4. Le plan d'eau atteint le seuil du déservoir à l'instant t_3 où $Z = A$, défini par

$$\cos \frac{2\pi t_3}{T} = \frac{A}{(a+2) Z_*} = \frac{a}{a+2}.$$

On en déduit la valeur Q_3 du débit qui débouche alors du canal d'amenée, et qui représente le débit déversant initial,

$$Q_3 = f W_3 = F V_3 = 2 Q_0 \sqrt{1+a}.$$

L'équation des forces vives s'écrit, pendant le déversement :

$$\frac{L}{g} \frac{dW}{dt} + A = 0.$$

On en déduit

$$W = W_3 - \frac{gA}{L}(t - t_3)$$

d'où la durée totale du déversement :

$$\theta = \frac{LW_3}{gA} = \frac{2LQ_0}{gfA}\sqrt{1+a} \qquad \text{ou} \qquad \frac{\theta}{T} = \frac{\sqrt{1+a}}{\pi a}$$

et le volume total déversé :

$$\Omega_d = \int_{t_0}^{t_0+\theta} f\mathrm{W}\,dt = \frac{2\mathrm{LQ}_0^2}{gf\mathrm{A}}(1+a) \qquad \text{ou} \qquad \frac{\Omega_d}{\mathrm{Q_0 T}} = \frac{1+a}{\pi a}.$$

D'autre part, on peut imaginer qu'un système basé sur l'utilisation des résultats précédents puisse être utilisé comme dispositif de pompage, dans des circonstances très particulières.

(*) Séance du 23 juin 1958.
(1) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 5; 240, 1955, p. 476, 701, 932.

MYCOLOGIE. — *Données nouvelles sur la phylogénie des Astérosporales.* Note (*) de M. **Roger Heim.**

La position indépendante, parmi l'échelle groupant les Basidiomycètes lamellés, des Lactario-Russulés (genres *Lactarius* et *Russula*) que les auteurs incluaient précédemment parmi les Agaricacés ou les Agaricales, les rapports de parenté qui lient ces deux genres agaricoïdes à certains hypogés (*Arcangeliella* pr. p., *Hydnangium*, *Sclerogaster*, etc.) et à des Gastéromycètes subépigés à l'hyménium locellé (*Elasmomyces*, *Macowanites*), furent envisagés pour la première fois par F. Bucholtz (1), puis précisés par G. Malençon (2) qui a montré les affinités profondes de genres hypogés astérosporés avec les Russules et les Lactaires, tandis que nous établissions, grâce à des récoltes malgaches et africaines, les courants évolutifs qui, à l'intérieur de ces deux genres, semblaient permettre de discerner respectivement formes primitives, évoluées, dégradées (3).

C'est ainsi qu'il nous est apparu que les premières offraient une proximité relative avec les *Hygrophorus*, Agarics gymnocarpes, au sein d'un même rassemblement naturel et archaïque de formes, les unes lactescentes, les autres non, tandis que l'évolution du groupe avait pu conduire peu à peu selon deux phylums, l'un russulé non lactifère, l'autre lactarié à latex, vers des formes relativement évoluées (*Russularia* chromospores, Lactaires *Pruinosi*) et, par ailleurs, selon une dégradation et une adaptation successives à des conditions de vie hypogée, aux *Lactariopsis* annelés, puis aux Gastrolactariés, lactescents (*Arcangeliella*, etc.), d'une part, aux Russules annelées puis aux Gastrorussulés, non lactescents (*Elasmomyces*, *Macowanites*, *Martellia*), d'autre part.

En vérité, sans trop s'attacher à ce théorique schéma explicatif, il faut surtout retenir de ces données que le domaine des Astérosporales ainsi délimité offre une gamme variée de silhouettes, caractérisée par un ensemble de particularités anatomiques et microchimiques remarquables : chair

grenue formée, du moins dans les entités génériques supérieures, de rosettes de sphérocystes groupées autour de laticifères — fonctionnels (*Lactarius*, *Arcangeliella*) ou non (*Russula*) —, périspore discontinue composée de tubercules isolés ou anastomosés, complètement ou incomplètement amyloïdes, tandis que les caractères évolutifs s'appliquaient à une adaptation de plus en plus marquée vers la vie hypogée, et, selon Malençon, à une acquisition de plus en plus nette de la symétrie axiale chez la spore, à un dérèglement plus manifeste du nombre des stérigmates, à une moindre amyloïdité des ornements sporaux. En même temps, nous admettions comme plausible la parenté des Astérosporés primitifs avec les Hygrophores, les uns et les autres accusant la décurrence et l'épaississement des lamelles, la compacité de la chair, l'asymétrie ou l'irrégularité du carpophore. Cependant trois critères essentiels les opposaient : la nature celluleuse et la lactescence de la chair, la nature amyloïde de la périspore chez les premiers.

Si la découverte des Lactario-Russulés à anneau apportait à l'hypothèse d'une adaptation aux conditions de dégradation hypogée des arguments solides, à l'autre extrémité de la chaîne, celle de l'origine, la mise en évidence d'une part des Russules *Archæinæ* de Madagascar, d'autre part du genre nouveau *Bertrandia* Heim, venait livrer un double appui à notre thèse. Cette dernière coupure, que nous avons découverte à Madagascar en 1934, puis retrouvée au Cameroun, au Congo français, aux Philippines ([4]), constitue une étape taxinomique très proche des Hygrophores, mais caractérisée par deux particularités notables : la présence de lait, celle, dans la spore, de traînées lactifères plasmatiques concentrées surtout sous l'endospore, que le virage du latex en brun noirâtre fait apparaître très visiblement. Ainsi, ce genre d'Agaric, à chair privée de sphérocystes, semblait livrer un argument en faveur de la proximité entre Lactario-Russulés et Hygrophores qu'avait suggérée déjà Fayod ([5]), sans contredire, bien entendu, les affinités possibles des Tricholomés avec ces derniers, selon un autre trajet évolutif, indépendant du précédent.

Les récoltes de deux espèces remarquables, l'une et l'autre nouvelles pour la science, que nous avons faites récemment, respectivement au Mexique et au Siam, semblent apporter deux confirmations à la thèse précédemment développée.

La première s'applique à une espèce recueillie le 16 juillet 1956, en compagnie de MM. R. G. Wasson et G. Stresser-Péan, sur la terre, sous les caféiers, au voisinage d'un boqueteau de chênes, à la limite des Terres chaudes et des Terres froides, au Rancho del Paraiso, à 2 h de mulet du village mazatèque de Huautla de Jiménez (Mexique central, Oaxaca), vers 1350 m d'altitude.

Ce champignon présentait physionomiquement les caractères essentiels

d'une Russule : chapeau de 4-5 cm de diamètre, déprimé à l'état adulte, profondément sillonné sur la marge qui se montre obtuse, à cuticule glabre, lilas foncé; stipe de 3,5 cm × 7-3,5-5,5 mm, lilacin et creux; lames peu nombreuses (une quarantaine), épaisses-anastomosées, adnées-subdécurrentes en filet. Mais trois caractères appelaient l'attention : l'existence d'un latex abondant, hyalin, visqueux, âpre au goût, la coloration lilas de la chair, la nature fibreuse-tenace de celle-ci. L'examen microscopique confirmait ces indices : absence de sphérocystes, présence de multiples laticifères, tendance des éléments filamenteux, constitutifs de la chair, vers la vascularisation et la lactescence, longueur relativement considérable de ces hyphes, enfin existence de spores fragiles, incolores, lisses, largement obovoïdes-asymétriques, de taille variable, atteignant 6,2-12 × 4,2-9 μ, généralement de 8-10 × 7-8 μ, mais montrant des granulations et des traînées plasmatiques périphériques amyloïdes, rappelant morphologiquement celles des *Bertrandia.*

Ajoutons encore qu'il ne nous a pas été possible de découvrir de piléocystides, ni d'hyphes primordiales cuticulaires, ni aucun sphérocyste, que les lames sont clivables dans le sens longitudinal, que les laticifères s'achèvent souvent dans l'hyménium en terminaisons émergentes, que ceux-là comme la plupart des hyphes, plus ou moins vascularisées, se terminent en bec, que la chair reste insensible à la teinture de gaïac. Aux lamelles principales s'ajoutent les lamelles marginales, les anastomoses interlamellaires et quelque peu cantharelloïdes, la veination abondante et transversale des lames sur la partie de celles-ci contiguë à l'hypophylle. Il ne s'agit pas de loges, mais d'une multiplication irrégulière et inégale des éléments lamellaires.

Ainsi cette coupure s'apparente aux *Bertrandia* par la présence de lait et par les spores; elle manifeste d'évidentes affinités avec les Lactario-Russulés : port et pigment des Russules, latex vrai des Lactaires, lames épaisses des formes archaïques. Elle se sépare des Lactario-Russulés par sa structure entièrement filamenteuse, la clivabilité des lames et les spores privées de périspore et de tubercules amyloïdes, par l'inactivité totale au gaïac. Cette coupure nouvelle, que nous proposons d'appeler *Bertrandiella ianthina* nov. gen., nov. sp., milite en faveur de l'hypothèse selon laquelle les *Asterospori* dériveraient des Hygrophores, et non pas, comme certains l'ont supposé, des Amanites; elle apporte en tout cas un chaînon de plus dans la caractérisation des étapes évolutives sur un trajet, bien entendu hypothétique, dont elle appuie cependant la vraisemblance, depuis les Chanterelles jusqu'aux *Russularia* évolués et aux *Hydnangium* souterrains et dégradés.

La découverte, les 3 et 5 décembre 1957, en compagnie de M. Robert L. Crocker, dans la forêt montagnarde ancienne à *Dipterocarpus* de Doi

Suteb, entre 1100 et 1400 m d'altitude, aux environs de Chiangmai, dans le Nord de la Thaïlande, d'exemplaires d'un Gastéromycète lactifère, vient confirmer d'autre part les points de vue défendus par Bucholtz, G. Malençon et nous-même, sur l'étroite proximité de certains Hypogés avec les Lactario-Russulés. L'espèce recueillie, que nous appellerons *Arcangeliella densa* nov. sp., se présente sous forme d'une masse close, ovoïde un peu aplatie, compacte et lourde, de 3 à 3,5 cm de diamètre selon le grand axe, de 2,7 à 3 cm selon le petit axe, de 1,8 à 2 cm de hauteur, de couleur ocracée et zonée, portée par un ou deux stipes grêles (l'un majeur, l'autre plus fin) de 1 à 1,5 cm de hauteur, de 4 mm de largeur moyenne (1,2 pour le stipe mineur), s'élargissant vers le haut (environ 7 mm, seulement 3 chez le plus grêle), se prolongeant par une columelle percurrente, cylindrique, de 5-7 mm de large, traversant la gléba locellée qui est carné sale, labyrinthiforme, à larges alvéoles délimitées par un hyménium plissé-contourné, épais de 0,3 mm, couvert d'une pruine farineuse formée des basidiospores. Celles-ci, du type lactarié, brièvement ovoïdes, sont à peine asymétriques, privées de plage hilaire granuleuse, couverte de tubercules presque entièrement amyloïdes, isolés, aigus ou tronconiques; leur corps mesure 8-9,6 × 7-8,9 μ (avec les aiguillons : 10-13×9,6-10,4 μ). Le péridium, épais de 0,9-1,1 mm, dont le revêtement non différencié est de consistance grasse, visqueux par l'humidité, glutineux sous l'influence de l'eau formolée, apparaît constitué d'hyphes filamenteuses cloisonnées, cylindracées, non bouclées, de 3-6 μ de large, avec des amas de sphérocystes de 30-70 μ de diamètre et une multitude de laticifères de 5-12 μ de large, sinueux, onduleux, contournés, dans leur ensemble vaguement parallèles à la surface, de plus en plus nombreux en se rapprochant des logettes. A la section, de ce cortex péridial sourd immédiatement un latex très abondant, séreux, plutôt épais, blanc, virant en peu de secondes en citrin vif, teinte que conserve cette chair après dessiccation et disparition du lait. Les basides, généralement tétraspores, rarement bispores, sont longues (35-60 μ), larges de 10-12 μ, munies d'énormes stérigmates spiniformes (atteignant 14 μ de long et 3 μ de large à la base). Le stipe émane directement de la base du péridium, mais une dépression circulaire entoure cette insertion. La chair est inodore, âcrescente au bout de 2 mn.

Ce champignon appartient au groupe des formes astérosporées closes, hypogées ou épigées, dont les genres *Macowanites* Kalch., *Elasmomyces* Cav., *Arcangeliella* Cav. et plusieurs autres marquent autant d'étapes qu'il conviendrait de préciser, certaines de réunir. Il se sépare des *Dendrogaster*, Buch. non astérosporés, par la présence de lait, les spores hyalines et non tronquées du type lactarié et non pas semblables à celles des *Hymenogaster*, des *Elasmomyces* par les spores moins asymétriques, par le développement rigoureusement endocarpe et non pseudoangiocarpe, par la présence de

latex et de laticifères, des *Macowanites*, dont il est physionomiquement le plus proche, par ces deux derniers caractères et par les spores moins asymétriques, des *Arcangeliella sensu stricto* par l'habitus isolé et non grégaire, entièrement épigé, l'absence de cystides, les spores non teintées. Cependant, notre champignon est très proche de l'*Arcangeliella lactarioides* Zeller ([6]), pédicellé, de Californie : par sa forme, sa taille, la présence de latex, la columelle percurrente, la présence d'un stipe bien développé, la spore hyalines et son ornementation; il s'en sépare par la couleur, les spores plus globuleuses, légèrement asymétriques, la nature du latex très abondant et jaunissant, le cortex péridial mucilagineux sous l'action de l'eau. On peut le caractériser, de même que l'espèce de Zeller d'ailleurs, comme un *Macowanites* lactescent.

Ce champignon remarquable rappelle encore par sa couleur, sa zonation, son revêtement visqueux, le piléus de certains Lactaires compacts comme *Lactarius Porninsis, tithymalinus, zonarius, insulsus.* Par sa taille, l'abondance du lait, les caractères anatomiques et sporaux, cette proximité avec les *Lactarius* vrais se précise, l'existence du stipe, parfois double, livrant une indication fort intéressante sur le caractère relictuel de cette survivance, et, par suite, un argument nouveau favorable à la thèse selon laquelle les Hypogés astérosporés sont, non pas comme on l'a suggéré (H. Lohwag, R. Singer) des formes gastéroïdes primitives, mais bien, comme nous le soutenons, des formes dégradées ([7]).

Les deux champignons nouveaux ici mentionnés apportent ainsi aux deux chaînons extrêmes du groupe des Astérosporales deux anneaux inédits, l'un — *Bertrandiella* — gymnocarpe-cantharelloïde, non éloigné des Hygrophores et des *Bertrandia* par sa constitution anatomique et ses particularités sporales; l'autre endocarpe, mais épigé parce qu'encore pédicellé, intimement lié aux *Lactarius* et constituant parmi les Gastrolactariés une étape fort proche des Lactaires épigés — pseudoangiocarpes, hémiangiocarpes — ou gymnocarpes, et pédicellés.

(*) Séance du 23 juin 1958.

(1) F. Bucholtz, *Beiträge zur Morphologie und Systematik der Hypogaen*, Moscou, 1902; *Ann. Mycol.*, 1, n° 2, 1903; *Bull. Soc. Imp. des Natur. de Moscou*, n° 4, 1908, p. 462.

(2) G. Malençon, *Rev. des Trav. crypt. déd. à L. Mangin*, 1931, p. 377.

(3) R. Heim, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 2101; *ibid.*, 203, 1936, p. 108; *Rev. de Myc.*, 2, 1937, p. 4, 61, 109; *Les Lactario-Russulés du domaine oriental de Madagascar*, Paris, 1937; *Proceed. of the Jubilee Meeting, Brit. Myc. Soc.*, p. 161, 1946; (1948). *Les Champignons d'Europe*, Paris, 1, 1957, p. 35.

(4) R. Heim, *Rev. de Myc.*, 1, 1936, p. 224; 19, 1954, p. 90.

(5) V. Fayod, *Ann. Sc. Nat., Bot.*, 9, 1889, p. 5-72.

(6) S. M. Zeller, *Mycologia*, 39, 1947, p. 282.

(7) R. Heim, *loc. cit.*, 1937, 1948.

M. Léon Moret adresse en hommage à l'Académie son Ouvrage intitulé : *Manuel de paléontologie animale.*

PRÉSENTATIONS.

Dans la formation d'une liste de candidats au poste de Directeur de l'Institut de Physique du globe de Paris, déclaré vacant, pour la première ligne, M. *Émile Thellier*, obtient l'unanimité des 45 suffrages exprimés.

Pour la seconde ligne, l'Académie, constatant qu'aucune candidature ne s'est produite, décide à l'unanimité, qu'elle présentera à M. le Ministre de l'Éducation nationale, de la Jeunesse et des Sports.

En ligne unique.............. M. Émile Thellier.

CORRESPONDANCE.

M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Ministère de l'Agriculture. Institut national de la Statistique et des Études économiques. *Recensement général de l'Agricultre de* 1955. *Caractéristiques générales des Exploitations*. I. *Premiers résultats pour la France entière et par département;*

2° Ciba Foundation Symposium *on the Neurological basis of Behaviour, in commemoration of Sir Charles Sherrington* 1857-1952;

3° *Une nouvelle méthode et une nouvelle table pour la résolution rapide des équations du* 2e, 3e, 4e *degré*, par Aram H. Manavyan;

4° *A lost letter from Scheele to Lavoisier*, par Uno Boklund;

5° *La géométrie finie et ses richesses*, par André Marchaud;

6° *Le nouveau plan atomique français*, par J. Debiesse;

7° *La pharmacopée arabe*, par Roger Arnaldez.

TOPOLOGIE. — *Sur la suite exacte d'homotopie.*
Note de M. **Weishu Shih**, présentée par M. Jean Leray.

Étant donné une application $f: X \to Y$, il existe une suite exacte qui relie les groupes d'homologie de $[Y, X]^f$ et les groupes d'homologie relatifs à f; donc la connaissance du troisième facteur de cette suite permettra de déterminer les groupes d'homologie de $[Y, X]^f$, et de retrouver ainsi de façon naturelle les groupes d'homologie du fibré si Y est le classifiant d'un groupe

1. *Introduction.* — Dans la première partie ([5]) on introduit pour chaque application simpliciale f d'un ensemble simplicial X dans un ensemble simplicial Y, la notion de groupe d'homologie relatif à f, $H_m^{\{f\}}$, qui ne dépend que de la classe d'homotopie $\{f\}$ de f : il est défini comme le groupe d'homotopie de $[C(Y), C(X)]^{cf}$, où C désigne le foncteur ([1]) qui fait correspondre à tout ensemble simplicial X le groupe simplicial C(X) des chaînes de X à coefficients entiers. On a ensuite déterminé ce groupe comme élément de $\mathrm{Ext}[\ker(m), \mathrm{coker}(m+1)]$ où $\ker(m)$ et $\mathrm{coker}(m+1)$ désignent respectivement le noyau et le conoyau des homomorphismes $f_m: H_m(X) \to H_m(Y)$, $f_{m+1}: H_{m+1}(X) \to H_{m+1}(Y)$ induits par f. On va maintenant établir une relation entre ce groupe $H_n^{\{f\}}$ et le groupe d'homotopie de $C[Y, X]^f$ qui est manifestement le groupe d'homologie $H_m[Y, X]^f$ de $[Y, X]^f$. Dans la suite, tous les ensembles simpliciaux seront des ensembles de Kan à un seul sommet, on désignera par $Y^{\#}$ et Y^* l'espace des chemins et l'espace des lacets ([4]) d'un tel ensemble Y. Enfin, on supprimera le symbole f de $[Y, X]^f$ s'il n'y a pas de confusion possible.

2. Lemme 1. — *Soient deux fibrations de Kan* $p_i: E_i \to B_i$, $i=1, 2$, *et deux applications simpliciales* $f_2: E_1 \to E_2$, $f_1: B_1 \to B_2$ *telles que* $p_2 f_2 = f_1 p_1$. *Désignons par* F_i *la fibre de* E_i *au-dessus de* b_i *et* f_3 *la restriction de* f_2 *à* F_i, $f_3: F_1 \to F_2$. *On peut alors montrer que l'application* (p_2, p_1) *définie par* p_i *de* $[E_2, E_1]^{f_2}$ *sur* $[B_2, B_1]^{f_1}$ *est une fibration de Kan dont la fibre au-dessus de* $(S_0 b_2, b_1)$ *est* $[F_2, F_1]^{f_3}$.

3. *Une suite exacte.* — Soit $f: X \to Y$, on a alors les diagrammes commutatifs

$$\begin{array}{ccc} C[Y, X] & \to & C(Y^{\#}) \\ \downarrow p_1 & & \downarrow p_2 \\ C(X) & \to & C(Y) \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} [Y, X] & \to & Y^{\#} \\ \downarrow & & \downarrow \\ X & \xrightarrow{f} & Y \end{array}$$

dont le premier est obtenu en appliquant le foncteur C au second, qui exprime manifestement la définition de $[Y, X]^f$. Comme les p_i sont des homomorphismes de groupes simpliciaux, on a donc des fibrations de Kan. Ceci permet d'appliquer le lemme 1, et si l'on remarque que $C(Y^{\#}) \approx C(Y)^{\#}$, on voit qu'on a obtenu une fibration :

$$(1) \qquad 0 \to [C(Y)^*, \Omega] \to [C(Y)^{\#}, C[Y, X]] \to [C(Y), C(X)] \to 0$$

où Ω est la fibre de p_1. Or le fibré $[C(Y)^{\#}, C[Y, X]]$ de base $C[Y, X]$ admet pour fibre $[C(Y)^{\#}]^*$ qui est contractile, donc

$$\pi_m[C(Y)^{\#}, C[Y, X]] \approx \pi_m(C[Y, X]) \approx H_m[Y, X].$$

Ainsi la suite exacte d'homotopie du (1) entraîne que :

THÉORÈME 1. — *Pour toute application f de* X *dans* Y, *il existe une suite exacte :*

$$\ldots \to H_{m+1}^{\{f\}} \to \pi_m[C(Y)^*\Omega] \to H_m[Y, X] \to H_m^{\{f\}} \to \pi_{m-1}[C(Y)^*, \Omega] \to \ldots$$

qui relie les groupes d'homologie de $[Y, X]^f$ *et les groupes d'homologie relatifs à f.*

Donc le problème de trouver $H_m[Y, X]$ revient à étudier $\pi_m[C(Y)^*, \Omega]$, ce qu'on va faire dans ce qui suit.

4. *Faisons auparavant deux remarques.* — Pour simplifier le raisonnement on va supposer d'abord que Y est le classifiant d'un groupe simplicial G, $Y = \overline{W}(G)$ ce qui n'est pas une restriction car Y est toujours homotopiquement équivalent à $\overline{W}(F(Y))$ [où F(Y) est l'espace de lacets de Kan (1), (3) de Y]. Considérons l'homomorphisme $j : C[Y^{(0)}, Y] \to [C(Y), C({}^{(0)}Y)]$ engendré par l'application évidente $[Y^{(0)}, Y] \to [C(Y), C({}^{(0)}Y)]$, où ${}^{(0)}Y$ désigne le $o^{\text{ième}}$ squelette de Y : j est une injection, soit donc $\tilde{G}$ le groupe simplicial quotient de $[C(Y), C({}^{(0)}Y)]$ par l'image de j. Remarquons que $C({}^{(0)}Y) \approx K(Z, 0)$, où Z est le groupe des entiers, par conséquent $[C(Y), C({}^{(0)}Y)] \approx C(Y)^* \times K(Z, 0)$. Comme $G \approx [Y^{(0)}, Y]$, donc, en tenant compte des isomorphismes canoniques : $\pi_m(C(G)) \approx H_m(G)$, $\pi_m(C(Y)^*) \approx \pi_{m+1}(C(Y)) \approx H_{m+1}(\overline{W}(G))$, la suite exacte d'homotopie du fibré $[C(Y), C({}^{(0)}Y)]$ de base $\tilde{G}$ peut s'écrire :

LEMME 2. — *Étant donné un groupe simplicial* G *il existe une suite exacte :*

$$\ldots \to H_m(G) \to H_{m+1}(\overline{W}(G)) \to \pi_m(\tilde{G}) \to H_{m-1}(G) \to H_m(\overline{W}(G)) \to \ldots$$

où $\overline{W}(G)$ *est le classifiant de* G *et* $\tilde{G}$ *est le groupe simplicial quotient de* $[C(\overline{W}(G)), C({}^{(0)}\overline{W}(G))]$ *par* $C[\overline{W}(G)^{(0)}, \overline{W}(G)]$.

Pour chaque entier $m \geq 0$ désignons par ${}^{(m)}X$ le $m^{\text{ième}}$ squelette d'un ensemble X, et définissons le groupe simplicial ${}^{(m, m+1)}D$ comme le quotient de $C({}^{(m+1)}X)$ par $C({}^{(m)}X)$: il est de type $K(\pi, m+1)$ où $\pi = H_{m+1}({}^{(m+1)}X, {}^{(m)}X)$ (6).

LEMME 3. — *Si l'on désigne par* ${}^{(m)}N$ *le noyau de l'homomorphisme simplicial évident de* $C(G) \gg\!\!\ll {}^{(m, m+1)}D$ *dans* ${}^{(m, m+1)}D$ *où* $\gg\!\!\ll$ *est le produit cartésien de Eilenberg-Maclane* (2). *Alors les groupes d'homotopie* $\pi_i({}^{(m)}N)$ *de* ${}^{(m)}N$ *sont nuls pour* $0 \leq i \leq m+1$ *et égaux à* $H_{i-m-1}(G) \otimes H_{m+1}({}^{(m+1)}X, {}^{(m)}X)$ *pour* $i \geq m+2$.

5. *Sur* $\pi_m[C(Y)^*, \Omega]$. — Désignons par ${}^{(m)}\Omega$ la fibre du fibré $C[Y^{(m)}, X]$ de base $C({}^{(m)}X)$. On peut montrer que le groupe simplicial $C[Y, {}^{(m+1)}X]/C[Y, {}^{(m)}X]$ est isomorphe à $C(G) \gg\!\!\ll {}^{(m, m+1)}D$, et que les applications de ${}^{(m)}\Omega$ dans ${}^{(m+1)}\Omega$

et ${}^{(m+1)}\Omega$ dans ${}^{(m)}N$ induites par $C[Y, {}^{(m)}X]$ dans $C[Y, {}^{(m+1)}X]$ et $C[Y, {}^{(m+1)}X]$ dans $C(G) \gg\ll {}^{(m, m+1)}D$ définissent une suite exacte des groupes simpliciaux abéliens donc une fibration : $0 \to {}^{(m)}\Omega \to {}^{(m+1)}\Omega \xrightarrow{P_1} {}^{(m)}N \to 0$. Appliquons le lemme 1 au cas : $E_1 = {}^{(m+1)}\Omega$, $E_2 = C(Y)^*$, $B_1 = {}^{(m)}N$, $B_2 =$ l'ensemble simplicial réduit à un point, et f_2 est la restriction de l'application $C[Y, {}^{(m+1)}X]$ dans $C(Y)^{\#}$ aux fibres. On obtient en remarquant que $[B_2, {}^{(m)}N] \approx {}^{(m)}N$:

Proposition 1. — *Pour chaque entier $m \geqq 0$, on a un fibré des groupes simpliciaux abéliens :*

$$0 \to [C(Y)^*, {}^{(m)}\Omega] \to [C(Y)^*, {}^{(m+1)}\Omega] \to {}^{(m)}N \to 0.$$

Cette fibration permettra de calculer les groupes d'homotopie de $[C(Y)^*, {}^{(m+1)}\Omega]$ par récurrence sur m, en tenant compte du lemme 3, et l'isomorphisme évident $\pi_m[C(Y)^*, {}^{(0)}\Omega] \approx \pi_m(\tilde{G})$. Ceci entraîne la possibilité de calculer le groupe $\pi_m[C(Y)^*, \Omega]$, en effet on a toujours : $\pi_m[C(Y)^*, \Omega] \approx \pi_m[C(Y)^*, {}^{(m+1)}\Omega]$.

6. *Le cas* $G = k(\pi, n)$. — Étant donné un élément ξ de $H^{n+1}(X, \pi)$ ξ détermine alors une classe unique d'homotopie ξ^* des applications de X dans $Y = \overline{W}(G) = k(\pi, n+1)$, d'où l'on déduit l'existence du groupe $H_m^{\xi^*}$. Or $\pi_i[C(Y)^*, \Omega] \approx \pi_i[C(Y)^*, {}^{(n+1)}\Omega] = 0$ pour $i \leqq n$; en effet comme

$$H_j(\pi, n) \approx H_{j+1}(\pi, n+1) \qquad \text{pour} \quad j \leqq 2n-1,$$

et $H_{2n}(\pi, n)$ est appliqué sur $H_{2n+1}(\pi, n+1)$, le lemme 2 entraîne que $\pi_j(\tilde{G}) = 0$ pour $0 \leqq j \leqq 2n$; et puis $H_j(\pi, n) = 0$, $0 < j < n$, le lemme 3 donne $\pi_j({}^{(m)}N) = 0$ pour $0 \leqq j \leqq m+n$. Donc la suite exacte du théorème 1, entraîne :

Théorème 2. — *Le $n^{ième}$ groupe d'homologie du fibré* E *de base* X *et de classe fondamentale* $\xi \in H^{n+1}(X, \pi)$ *est isomorphe au $n^{ième}$ groupe d'homologie relatif de* $\xi^* : H_n(E) \approx H_n^{\xi^*}$.

La détermination [5] de $H_n^{\xi^*}$ comme élément de $\mathrm{Ext}(\ker(n)\ \mathrm{coker}(n+1))$ donne $H_n(E)$ comme :

$$0 \to \mathrm{coker}(n+1) \to H_n(E) \to H_n(X) \to 0.$$

où $\mathrm{coker}(n+1)$ *n'est autre que le conoyau de l'homorphisme de* $H_{n+1}(X)$ *dans* π, *image de* ξ *par l'homomorphisme* $H^{n+1}(X, \pi) \to \mathrm{Hom}(H_{n+1}(X), \pi)$ *du théorème des coefficients universels.*

Si X est simplement connexe on peut supposer ${}^{(1)}X = {}^{(0)}X$ donc $\pi_j({}^{(0)}N) = 0$ pour tout j, d'où l'on déduit $\pi_{n+1}[C(Y)^*, \Omega] \approx \pi_{n+1}[C(Y)^*, {}^{(n+2)}\Omega] = 0$, donc :

Théorème III. — *Si* X *est simplement connexe, alors le $(n+1)^{ième}$ groupe d'homologie de* E *est isomorphe au $(n+1)^{ième}$ groupe d'homologie relatif de* $\xi^* : H_{n+1}(E) \approx H_{n+1}^{\xi^*}$.

Comme $H_{n+2}(\pi, n+1) = 0$, $H_{n+1}(E)$ *n'est autre que* $\ker(n)$, *noyau de l'homomorphisme de* $H_{n+1}(X)$ *dans* π *indiqué plus haut.*

Dans les autres cas, la méthode indiquée au paragraphe 3 pose le problème des extensions successives des groupes abéliens qu'on étudiera plus tard.

(1) H. Cartan, *Séminaire*, 1956-1957, exp. 1.
(2) S. Eilenberg et S. MacLane, *Ann. Math.*, 58, 1953, p. 55.
(3) D. M. Kan, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 42, n° 8, 1956, p. 542.
(4) J. C. Moore, *Algebraic Homotopy Theory*, Princeton, 1956 et exp. 19, *Séminaire H. Cartan*, 1954-1955.
(5) Weishu Shih, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2833.
(6) G. W. Whitehead, *Homotopy Theory*, p. 78.

TOPOLOGIE. — *Notion d'espace fibré principal maximal.*

Note (*) de M. **André Aragnol**, transmise par M. Georges Darmois.

Définition, dans le cas strictement topologique, d'une notion établie par l'auteur dans le cas d'un espace fibré principal différentiable (1). Application à l'extension d'un espace fibré principal au groupe simplement connexe.

1. Soit $E(X, G, p)$ un espace fibré principal de base X simplement connexe. Nous supposons que le groupe structural G admet un revêtement simplement connexe $(R(G), \rho)$. Soit $\lambda : I \to E$ un chemin continu dans E tel que

$$p(\lambda(0)) = p(\lambda(1)) = x.$$

On appellera *obturation* de $l = p \circ \lambda$ (ou, plus simplement, obturation de λ), toute application continue ν de I^2 dans X telle que

$$\nu(0, t_2) = l(t_2), \qquad \nu(1, t_2) = \nu(t_1, 0) = \nu(t_1, 1) = x.$$

Étant donné une telle obturation ν, il existe une section σ de l'espace fibré induit $\nu^{-1}(E)$ telle que, en notant $\nu^{\#}$ l'homomorphisme induit, on ait

$$(1) \qquad \nu^{\#}[\sigma(0, t_2)] = \lambda(t_2) \qquad \text{et} \qquad \nu^{\#}[\sigma(t_1, 1)] = \nu^{\#}[\sigma(1, t_2)] = \lambda(1).$$

Nous posons $\dot\sigma(t) = \nu^{\#}[\sigma(t, 0)]$ et nous définissons $g(t) \in G$ par

$$\dot\sigma(t) = \lambda(0).g(t).$$

$g(t)$ est un chemin continu dans G qui se relève, dans $R(G)$, à partir de l'élément neutre, en un chemin $\hat{g}(t)$. Il est facile de voir, pour des raisons d'homotopie, que $\hat{g}(1)$ ne dépend pas du choix de la section σ vérifiant (1). Nous poserons donc $\breve{g}(\lambda, \nu) = \hat{g}(1)$ et nous dirons que $\breve{g}(\lambda, \nu)$ est associé à λ et à son obturation ν. Il est clair que $\breve{g}(\lambda . s, \nu) = \mathrm{Int}(s^{-1})\breve{g}(\lambda, \nu)$ et que, si ν et ν' sont deux obturations de λ, l'élément $\breve{g}(\lambda, \nu)[\breve{g}(\lambda, \nu')]^{-1}$ appartient au noyau de ρ. En particulier, soit λ_0 le chemin nul en un point $y \in E_x = p^{-1}(x)$ et $\psi : I^2 \to X$, une application continue telle que

$$(2) \qquad \psi(1, t_2) = \psi(0, t_2) = \psi(t_1, 0) = \psi(t_1, 1) = x.$$

On peut considérer ψ comme une obturation de λ_0. L'élément $s(\psi) = g(\lambda_0, \psi)$ appartient donc au noyau ρ et ne dépend pas du choix de y dans E_x. Il est facile de voir de plus que, si ψ et ψ' sont homotopes au sens large (ψ' appliquant la frontière de I^2 en $x' \neq x$), on a $s(\psi) = s(\psi')$ et que, si ψ'' s'obtient en composant deux applications ψ et ψ' relatives à un même point x mais quelconques, on a $s(\psi'') = s(\psi)s(\psi')$. On peut donc énoncer :

Théorème 1. — *En définissant* $s(\psi)$ *comme l'élément de* G *associé à un lacet nul et à son obturation* ψ, *on détermine un homomorphisme du deuxième groupe d'homotopie de* X *dans le noyau* N *de* ρ. *L'image de cet homomorphisme sera notée* S(E, R(G), ρ) *ou, plus simplement,* S.

On vérifie alors :

Proposition 1. — *Si* (R'(G), ρ') *constitue un deuxième revêtement simplement connexe de* G, S(E, R(G), ρ) *et* S(E, R'(G), ρ') *sont isomorphes.*

D'autre part, nous dirons que (F(X, G'), φ, h) constitue un *revêtement fibré principal de* E(X, G) si F(X, G') est un espace fibré principal et si $\varphi : G' \to G$ et $h : F \to E$ sont deux homomorphismes compatibles définissant G' et F comme revêtements de G et E respectivement. On peut alors énoncer :

Proposition 2. — *Si* (F(X, G'), φ, h) *est un revêtement fibré principal de* E(X, G) *et si* (R,(G'), ρ') *est un revêtement simplement connexe de* G'; *on a* S(F, R(G'), ρ') = S(E, R(G'), $\varphi \circ \rho'$).

Ces deux propositions permettent de poser :

Définition 1. — *Nous dirons que* E(X, G) *est un espace fibré principal maximal si, étant donné un revêtement simplement connexe* (R(G), ρ), *le noyau de* ρ *coïncide avec* S(E, R(G), ρ).

2. Théorème 2. — *Soient* ($F_1(X, G_1)$, φ_1, h_1) *et* ($F_2(X, G_2)$, φ_2, h_2) *deux revêtements fibrés principaux maximaux de* E(X, G). *Il existe alors un couple d'isomorphismes compatibles* $\theta : G_1 \to G_2$, $k : F_1 \to F_2$ *tels que* $\varphi_1 = \varphi_2 \circ \theta$ *et* $h_1 = h_2 \circ k$.

L'existence de θ résulte des propositions 1 et 2 et de la définition 1. Celle de k, du fait que l'espace des θ-isomorphismes des fibres de F_1 sur les fibres correspondantes de F_2 induisant l'identité sur E, est fibré sur X de fibre discrète, donc trivial. Une section de cet espace fournit un homomorphisme k.

Théorème 3. — *Étant donné un espace fibré principal* E(X, G) *admettant un système de cartes locales simplement connexes et dont le groupe structural admet un revêtement simplement connexe* (R(G), ρ), *il existe un revêtement fibré principal maximal* (F(X, G'), φ, h) *de* E(X, G) *dont le groupe structural est* G' = R(G)/S(E, R(G), ρ).

On montre d'abord que, en notant $\mu : R(G) \to G'$ l'homomorphisme quotient, l'élément $\mu[\breve{g}(\lambda, \nu)] \in G'$ ne dépend pas du choix de l'obturation ν de λ. Cela permet de poser $\mathring{g}(\lambda) = \mu[\breve{g}(\lambda, \nu)]$. On considère alors un espace fibré principal F_{x_0} de groupe G' dont la base est un point x_0 de X et, d'autre part, l'ensemble Λ des chemins L de E issus d'un point quelconque de E_x. En

désignant par φ l'homomorphisme de G' sur G déduit de ρ, on choisit arbitrairement un φ-homomorphisme $k_{x_0}: F_{x_0} \to E_{x_0}$. Soit A le sous-ensemble de $F_{x_0} \times \Lambda$ constitué par les couples (y, L) pour lesquels $L(0) = k_{x_0}(y)$. On définit F comme le quotient de A par la relation d'équivalence ([2]) :

$$(y, L) \equiv (y', L') \quad \text{si} \quad L(1) = L'(1) \quad \text{et si} \quad y' = y.\mathring{g}(L, L') \quad ([3]).$$

L'homomorphisme k résulte, par passage au quotient, de l'application naturelle qui, à (y, L), associe $L(1)$. La projection p' est alors définie par $p' = p \circ k$. Les opérations de G' sur F proviennent de celles de G' sur A :

$$[(y, L), s] \to (y.s, L.\varphi(s)) \qquad (s \in G')$$

qui passent au quotient. Enfin, l'existence de sections locales et la définition de la topologie de F résultent de l'hypothèse faite sur les domaines des cartes locales.

3. Théorème 4. — *Pour qu'il existe un revêtement fibré principal* $(F(X, G'), \varphi, h)$ *de* E(X, G) *dont le groupe structural* G' *soit simplement connexe, il faut et il suffit que la première obstruction de* E(X, G) *soit nulle.*

La nécessité de cette condition résulte du fait que G' est simplement connexe et que toute section de F détermine une section de E.

Réciproquement, soit $\psi : I^2 \to X$ une application continue satisfaisant aux conditions (2). On peut prolonger ψ en une application Ψ du cube à deux dimensions C^2 dans X en posant $\Psi(t_1, t_2, t_3) = x$ pour $t_3 > 0$ et $\Psi(t_1, t_2, 0) = \psi(t_1, t_2)$. Par hypothèse, l'espace induit $\Psi^{-1}(E)$ est trivial. On peut donc en trouver une section σ telle que

$$\Psi^{\#}[\sigma(t_1, t_2, t_3)] = y \in E_x \qquad \text{pour} \quad t_3 > 0.$$

La restriction de σ à $t_3 = 0$ montre clairement que $s(\psi) =$ élément neutre. Le théorème résulte alors du théorème 3.

4. Supposons maintenant que G est un groupe de Lie de centre H et que E(X, G/H) est un espace fibré principal différentiable de groupe structural G/H. Nous supposons en outre que la classe caractéristique de E(X, G/H) relative à G est nulle ([4]). Dans ces conditions, il suffit que l'obstruction première de E soit nulle pour que l'extension de E(X, G/H) à G soit possible ([5]).

(*) Séance du 23 juin 1958.

([1]) *Voir* A. Aragnol, *Thèse*, Paris, 1958, exemplaires multigraphiés, p. 130-134.

([2]) La transitivité de cette relation nécessite une vérification.

([3]) (L, L') désigne évidemment le chemin obtenu en décrivant successivement L puis L' de L'(1) à L'(0).

([4]) *Voir* A. Aragnol, *loc. cit.*, p. 137-138.

([5]) *Voir* A. Aragnol, *loc. cit.*, p. 127 (corollaire 1).

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Remarque au sujet d'un travail antérieur.* Note (*) de M. **Maurice Parodi**, transmise par M. Henri Villat.

Dans une publication antérieure (¹), nous avons indiqué une méthode de résolution du problème suivant : Étant données n fonctions $\varphi_i(x, y(x), y'(x))$, trouver des fonctions $y(x)$ telles qu'on ait

(1) $$|\varphi_k(x, y, y')| \leqq \sum_{\substack{j=1\\ j\neq k}}^{n} |\varphi_j(x, y, y')|.$$

Une proposition due à M. A. Ostrowski (²), permet de définir des inégalités complémentaires que satisfont les fonctions $\varphi_i(x, y, y')$ pour chaque famille de fonctions permettant de réaliser l'inégalité (1). Cette proposition est la suivante : *Des conditions suffisantes pour qu'une matrice*, $A = (a_{ij})$, *d'ordre* p, *soit régulière s'écrivent*

(2) $$|a_{ii}| > P_i^{\alpha} Q_i^{1-\alpha}$$

avec $0 \leqq \alpha \leqq 1$, et

$$P_i = \sum_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{n} |a_{ij}|, \qquad Q_i = \sum_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{n} |a_{ji}|, \qquad (i = 1, 2, \ldots, p).$$

Supposons, pour simplifier, qu'on ne considère que trois fonctions φ_1, φ_2, φ_3 et qu'on veuille déterminer des fonctions $y(x)$ telles qu'on ait

$$|\varphi_1| \leqq |\varphi_2| + |\varphi_3|.$$

Suivant la méthode indiquée précédemment, nons aurons l'équation différentielle d'une famille de fonctions permettant de satisfaire (1) en posant

(3) $$\Delta(x, y, y') = \begin{vmatrix} \varphi_1 & \varphi_2 & \varphi_3 \\ \varphi_2 & \varphi_1 & \varphi_3 \\ \varphi_3 & \varphi_2 & \varphi_1 \end{vmatrix} = 0.$$

Il apparaît alors, d'après le théorème de M. Ostrowski, que les fonctions $y(x)$ ainsi définies, sont de plus telles que sont vérifiées les inégalités

(4) $$\begin{cases} |\varphi_1| \leqq [|\varphi_2| + |\varphi_3|]^{\alpha} [|\varphi_2| + |\varphi_3|]^{1-\alpha} = |\varphi_2| + |\varphi_3|, \\ |\varphi_1| \leqq [|\varphi_2| + |\varphi_3|]^{\alpha} 2^{1-\alpha} |\varphi_2|^{1-\alpha}, \\ |\varphi_1| \leqq [|\varphi_2| + |\varphi_3|]^{\alpha} 2^{1-\alpha} |\varphi_3|^{1-\alpha}. \end{cases}$$

Revenons alors au problème initial de n fonctions $\varphi_i(x, y, y')$, $(i = 1, 2, \ldots, n)$. On peut envisager plusieurs déterminants distincts, analogues à (3), permettant de réaliser (1). D'après la proposition de M. Ostrowski, il apparaît que chaque famille de fonctions (correspondant à des équations différentielles

distinctes) qui permet de réaliser (1), permet de plus de satisfaire une série d'inégalités complémentaires, distinctes pour chaque famille.

(*) Séance du 23 juin 1958.
(1) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1871.
(2) *Comp. Math.*, 3, fasc. 3, 1951, p. 30.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur les champs de vecteurs-somme.* Note (*) de M. **Octav Onicescu**, présentée par M. Maurice Fréchet.

1. La notion de champ de vecteurs aléatoires, qui contient celle de fonction aléatoire, doit être dépassée, si nous poursuivons le programme de notre Note précédente (1) (Note I) pour introduire celle de champ de vecteurs-somme.

Définitions. — Soient :

a. un champ d'événements probabilisés $\{\mathfrak{A}, P\}$, $\mathfrak{A}$ étant une *b*-algèbre;

b. un espace $\mathcal{S}$ localement compact et possédant une mesure de Radon μ;

c. pour chaque $x \in \mathcal{S}$ un espace de Banach $\mathcal{B}_x$ et son dual $\mathcal{B}_x^*$.

Désignons encore par Σ_x et Σ_x^* les espaces des sommes définies sur $\{\mathfrak{A}, P\}$ à valeurs respectivement dans $\mathcal{B}_x$ et dans $\mathcal{B}_x^*$.

Un champ de vecteurs-somme $\Phi(x, \alpha)$ [ou $\Phi(x)$] est une fonction de x qui fait correspondre à chaque x un élément déterminé dans Σ_x.

Un champ de fonctionnelles-somme $\Lambda(x, \alpha)$ [ou $\Lambda(x)$] fait correspondre à chaque x un élément de Σ_x^*.

D'après la définition des sommes, donnée dans I, un champ de vecteurs $\Phi(x, \alpha)$ a une expression de la forme

$$\Phi(x, \alpha) = \sum_{h \leq I_1} P(\omega_h \wedge \alpha)\, u_h(x) + \sum_{k \leq I_2} P(\varpi_k \wedge \alpha)\, v_k(x) + \Phi^0(x, \alpha), \tag{1}$$

où $\Phi^0(x, \alpha)$ est la limite uniforme d'une suite de champs de vecteurs-somme simples définis sur $\mathfrak{A}^0$:

$$\Phi_n^0(x, \alpha) = \sum_{j=1,2,\ldots,m_n} P(\alpha_{jn} \wedge \alpha)\, a_{jn}(x),$$

pour x appartenant à un domaine D de $\mathcal{S}$. Il faut encore supposer qu'on a

$$\sum_h p_h \| u_h(x) \| < \infty, \qquad \sum_k q_k \| v_k(x) \| < \infty,$$

dans le même domaine. Une expression qu'on déduit de (3), Note I, corres-

pond aux champs de fonctionnelles-somme

$$(2)\qquad \Lambda(x, \alpha) = \sum_h \mathrm{P}(\omega_h \wedge \alpha)\, \lambda_h(x) + \sum_k \mathrm{P}(\varpi_k \wedge \alpha)\, \nu_k(x) + \Lambda^0(x, \alpha),$$

sous des conditions analogues à celles relatives à (1).

2. *L'intégrale en probabilité du champ de vecteurs-somme.* — A l'ensemble des connaissances que nous possédons déjà relativement à la continuité, à la sommabilité ou aux problèmes de représentation des champs de vecteurs ou des fonctionnelles, qui comprennent les champs de vecteurs ou de fonctionnelles-somme, doivent s'ajouter celles qui sont caractéristiques de ces dernières par l'application de la convergence en probabilité définie dans la Note I.

On définit ainsi, par exemple, une intégrale en probabilité d'un champ de vecteurs-somme $\Phi(x, \alpha)$, quand $\mathcal{B}_x \equiv \mathcal{B}$. Il suffit d'ailleurs de donner cette définition pour $\Phi^0(x, \alpha)$ quand $\alpha \in \mathfrak{A}^0$. Pour simplifier, supposons que

$$\Phi^0(x, \alpha) = \lim_{n \to \infty} \sum_{j=1, 2, \ldots, m_n} \mathrm{P}(\alpha_{jn} \wedge \alpha)\, a_{jn}(x).$$

et que les champs de vecteurs a_{jn} soient intégrables dans D, au sens déjà connu, et posons

$$\mathrm{A}_{jn} = \int_{\mathrm{D}} a_{jn}(x)\, \mu(dx).$$

Alors $\Phi^0(x, \alpha)$ est intégrable en probabilité sur D et son intégrale est

$$\int_{\mathrm{Pr\,D}} \Phi^0(x, \alpha)\, \mu(dx) = \lim_{n \to \infty} \sum_{j=1, 2, \ldots, m_n} \mathrm{P}(\alpha_{jn} \wedge \mathrm{E}_n \wedge \alpha)\, \mathrm{A}_{jn}$$

si la limite du second membre est uniforme en α, E_n étant une suite d'événements de $\mathfrak{A}$ dont la probabilité tend vers 1 quand $n \to \infty$.

3. *L'intensité et les covariances d'un champ de vecteurs-somme.* — Si nous prenons $\Lambda(x, \alpha)$ égale, pour chaque x à l'adjointe — d'après la définition donnée dans I — $\mathrm{F}^*(x, \alpha)$ de $\mathrm{F}(x, \alpha)$, le produit scalaire global $(\mathrm{F}^*(x, \alpha), \mathrm{F}(x, \alpha))_{\mathrm{E}} = \mathrm{I}^2(x)$, qui est, s'il existe, un champ scalaire, représente le carré de l'intensité du champ $\mathrm{F}(x, \alpha)$.

Si nous supposons $\mathcal{B}_x \equiv \mathcal{B}$, quel que soit x, les deux produits $(\mathrm{F}^*(x, \alpha), \mathrm{F}(x', \alpha))_{\mathrm{E}}$ et $(\mathrm{F}^*(x, \alpha), \mathrm{F}(x', \alpha))_{\mathrm{E}}$, quand ils existent, sont les covariances du champ $\mathrm{F}(x, \alpha)$.

Les champs de *distributions-somme* sont susceptibles d'un traitement analogue au précédent.

M. Fréchet vient de me signaler l'existence d'un Mémoire de M. G. Bodiou : *Probabilités sur un treillis non modulaire* (*Publications de l'Institut de Statistique de l'Université de Paris*, 6, n° 1, 1957) qui pourrait avoir quelque rapport avec ma Note, mais que je n'ai pu encore me procurer.

(*) Séance du 9 juin 1958.

(1) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3210.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur le mouvement lent et permanent d'un fluide visqueux incompressible.* Note (*) de M. **Demetre Dumitrescu**, transmise par M. Henri Villat.

Considérons le mouvement plan permanent d'un fluide visqueux incompressible, réalisé par un gradient de pression constant $\partial p/\partial x$, entre deux plans infinis parallèles situés à la distance $2h$.

Normalement à l'axe Ox, qui correspond avec la direction de l'écoulement, est placée la plaque infinie $-a \leqq y \leqq +a\, (a < h)$.

Dans ce cas la fonction de courant $\psi(x, y)$ devra satisfaire à l'équation différentielle

$$\Delta\Delta\psi = 0 \tag{1}$$

avec les conditions aux limites suivantes :

$$u = \frac{\partial\psi}{\partial y} = 0, \qquad v = -\frac{\partial\psi}{\partial x} = 0 \quad \text{pour} \quad y = \pm h \quad \text{resp.} \quad x = 0, \quad -a \leqq y \leqq +a \tag{2}$$

qui exprime l'adhérence du fluide aux parois et sur la plaque, et

$$u = \frac{1}{2\mu}\frac{\partial p}{\partial x}(h^2 - y^2) \quad \text{pour} \quad x = \pm\infty, \quad -h \leqq y \leqq +h \tag{3}$$

qui n'est autre chose que la relation classique de Poiseuille.

Nous allons résoudre ce problème à l'aide d'une intégration numérique en utilisant la méthode des différences finies (relaxation method) utilisée par Southwell et Allen dans différents domaines de Physique mathématique.

Introduisons les valeurs sans dimensions

$$\xi = \frac{x}{h}, \qquad \eta = \frac{y}{h}, \qquad u^* = \frac{u}{u_m}, \qquad v_* = \frac{v}{u_m}, \qquad \psi^* = \frac{\psi}{hu_m},$$

où $u_m = (h^2/3\mu)\,|\partial p/\partial x|$, représente la vitesse moyenne et prenons $a = h/2$. Les conditions (2) et (3) deviennent

$$\begin{cases} u^* = \dfrac{\partial\psi^*}{\partial\eta} = 0, \\ v^* = -\dfrac{\partial\psi^*}{\partial\xi} = 0 \quad \text{pour} \quad \eta = \pm 1 \quad \text{resp.} \quad \xi = 0, \quad -\frac{1}{2} \leqq \eta \leqq +\frac{1}{2} \end{cases} \tag{4}$$

$$\psi^* = \frac{3}{2}\left(\eta - \frac{\eta^3}{3}\right) \quad \text{pour} \quad \xi = \pm\infty, \quad -1 \leqq \eta \leqq +1. \tag{5}$$

En utilisant les notations usuelles, l'équation différentielle (1) sera remplacée

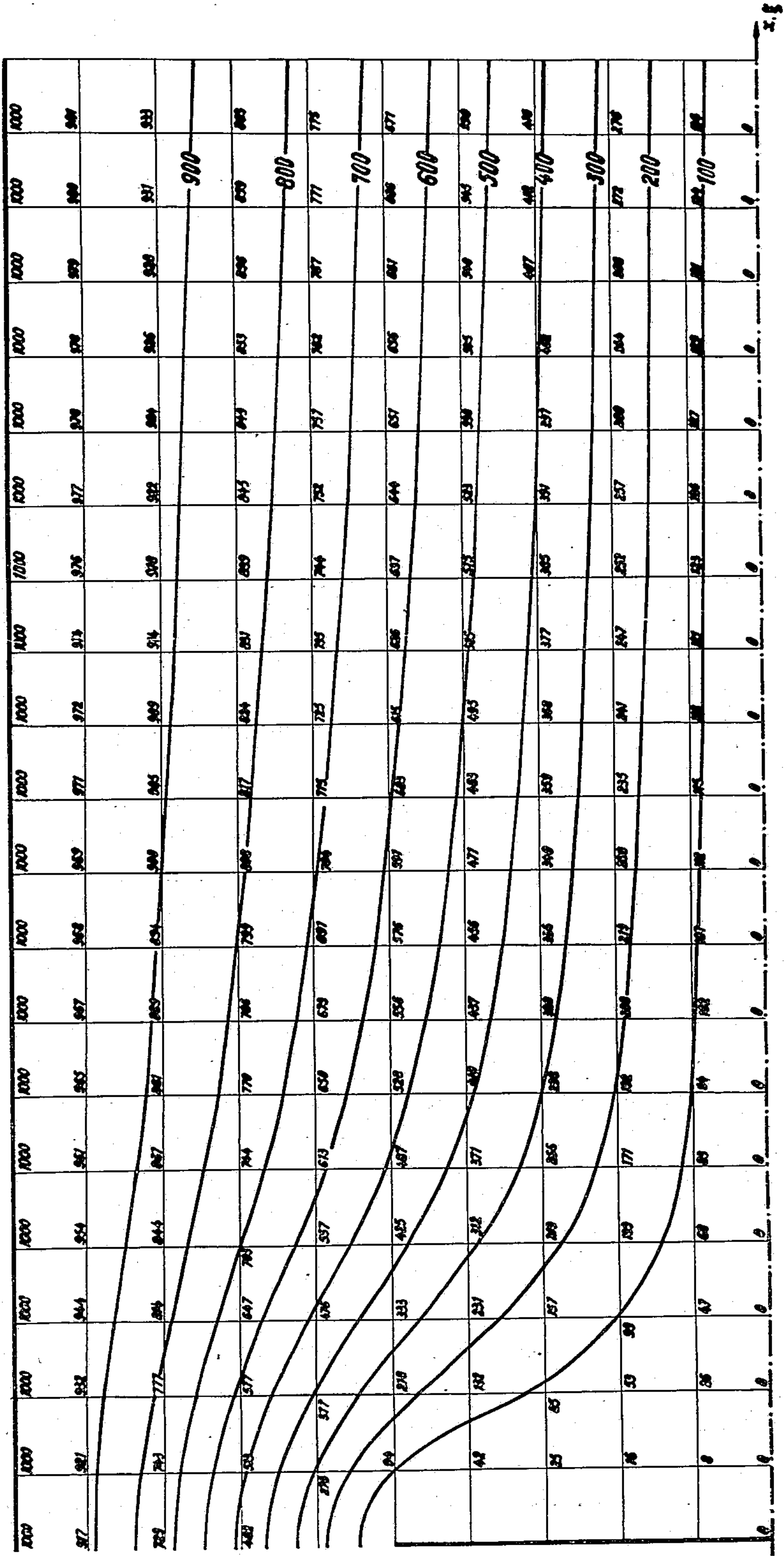


Fig. 7.

par la relation

$$(6)\quad 20\psi_0^* = 8(\psi_1^* + \psi_2^* + \psi_3^* + \psi_4^*) - 2(\psi_5^* + \psi_6^* + \psi_7^* + \psi_8^*) - (\psi_9^* + \psi_{10}^* + \psi_{11}^* + \psi_{12}^*).$$

Pour les points situés dans le voisinage des plaques, on aura $\psi_{10}^* = \psi_0^*$, à cause de la condition $u^* = \partial\psi^*/\partial\eta = 0$ sur les parois solides.

La condition (5) sera satisfaite, au début du calcul, à une distance $\xi = 2$.

A cause de la symétrie du mouvement, il suffit d'effectuer le calcul uniquement dans le premier quadrant.

Sur la figure sont représentées les dix lignes de courant de $\psi^* = 0$ à $\psi^* = 1\,000$, le réseau carré utilisé ayant le pas $l = 1/10$.

(*) Séance du 23 juin 1958.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Étude de l'écoulement turbulent dans un tunnel de section non circulaire.* Note (*) de M. **Émile Rodet**, transmise par M. Henri Villat.

Les répartitions d'équilibre de cinq composantes du tenseur de Reynolds dans un tunnel de section complexe montrent la très forte influence des courants secondaires.

Nous avons donné dans une précédente Note ([1]) des résultats concernant la répartition d'équilibre des vitesses moyennes et du frottement à la paroi dans un écoulement en tunnel prismatique de section trapézoïdale.

Nous présentons ici les résultats des mesures de turbulence : u, v, w étant les composantes de la fluctuation de vitesse en un point suivant la direction générale de l'écoulement Ox, la direction des bases Oy et l'axe de symétrie du trapèze Oz, nous désignons par u', v', w' les valeurs quadratiques moyennes correspondantes.

La turbulence longitudinale u' a été mesurée au fil chaud simple dans toute la section jusqu'au contact du film laminaire. Les valeurs ainsi déterminées sont en bonne concordance avec celles obtenues au cours des essais effectués plus loin des parois avec les fils chauds croisés disposés dans un plan normal à Oz ou Oy. Les écarts relatifs maxima atteignent 10/100e en certains points. La figure 1 représente quelques-uns des profils de turbulence longitudinale u' suivant des parallèles aux bases du trapèze, à partir desquels ont été tracées les lignes d'égal u' (appelées iso-u') (*fig.* 2). Ces courbes sont graduées en pourcentage de la vitesse moyenne maximum U_1.

Cette répartition de u' est à rapprocher de celle des vitesses moyennes U ([1]). Les phénomènes caractéristiques des courants secondaires se trouvent ici beaucoup plus accentués. En particulier les iso-u' pénètrent très fortement dans les coins du trapèze.

Les autres mesures de turbulence ont été effectuées avec des fils en croix soudés sur les broches, à 90° l'un par rapport à l'autre, orientés dans l'écoulement à 45° par rapport à l'axe Ox et installés soit dans un plan normal à Oz

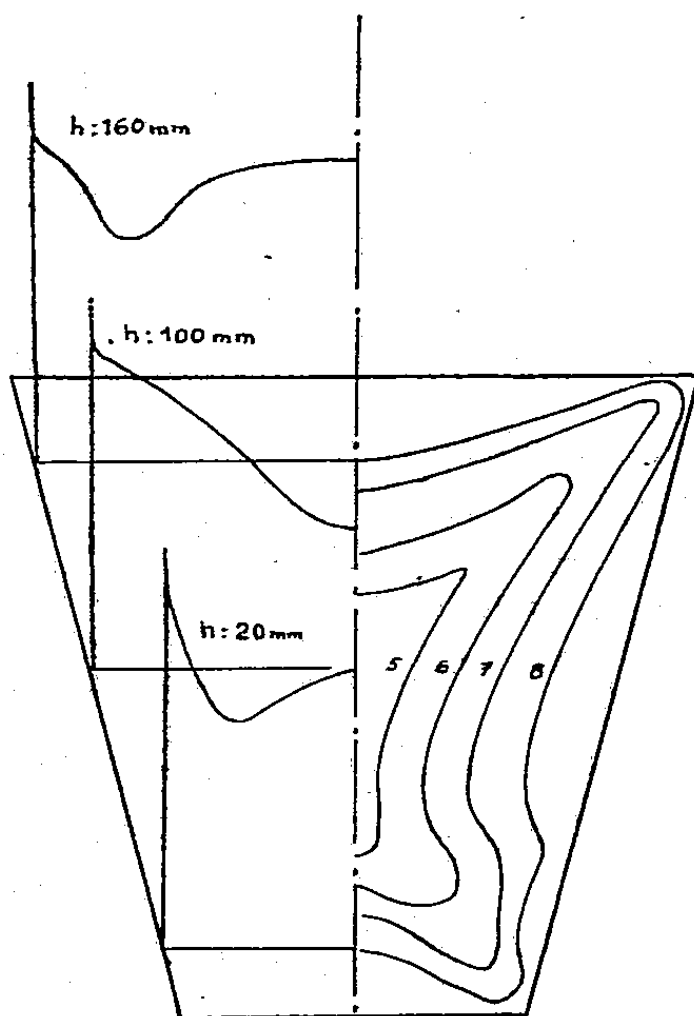


Fig. 1 | Fig. 2

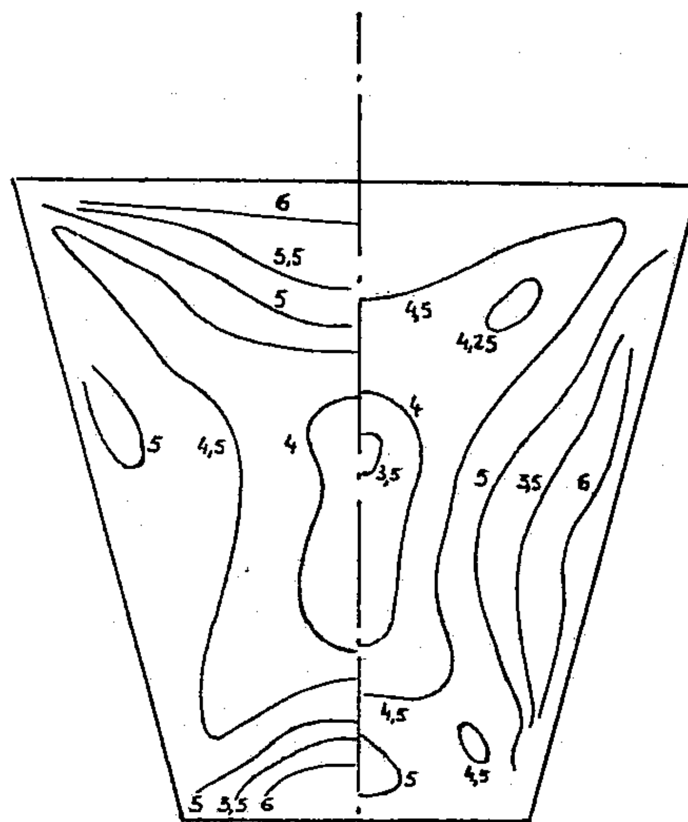


Fig. 3 | Fig. 4

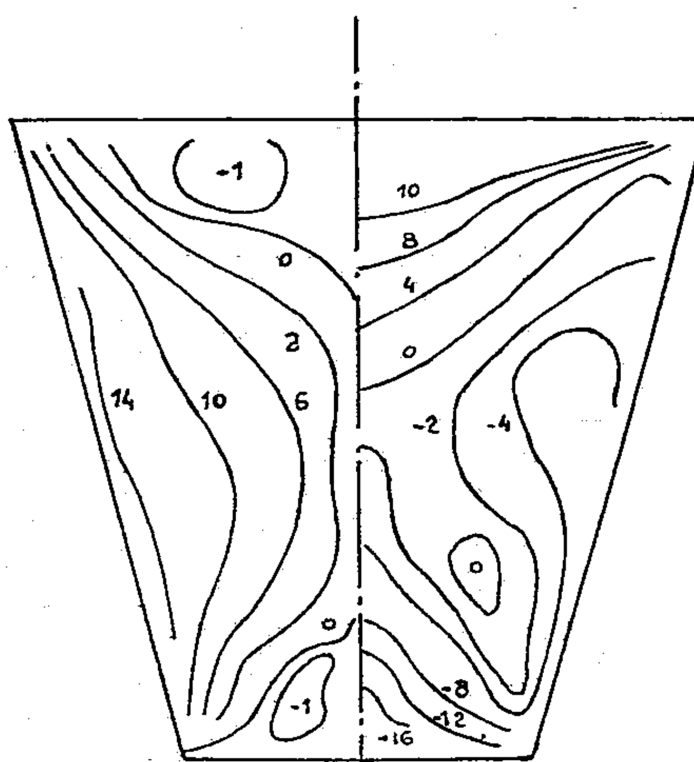


Fig 5 | Fig 6

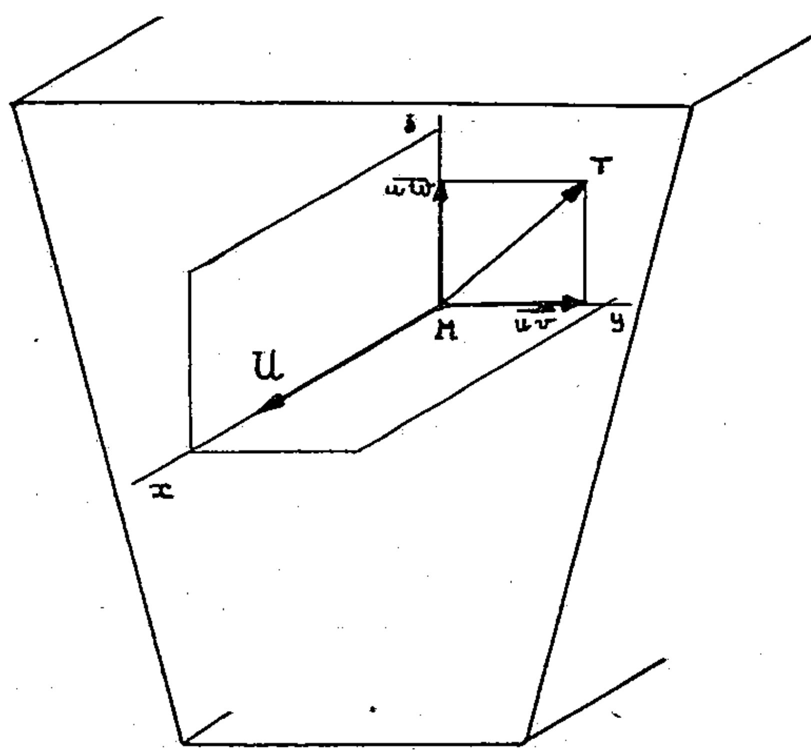


Fig 7

pour déterminer $\overline{uv}$ et v'; soit dans un plan normal à Oy pour déterminer $\overline{uw}$ et w'.

La dimension d'une sonde à fils en croix ne permettant pas de s'approcher

à moins de 4 mm des parois, nous n'avons pas pu fermer toutes les courbes d'égale turbulence. Les figures 3, 4, 5 et 6 donnent respectivement les courbes d'égal v' et w' graduées en 1/100e de U_1 et les courbes d'égal $\overline{uv}$ et $\overline{uw}$ graduées en 1/10 000e de U_1^2.

La précision évaluée à 15 % pour v' et w' est souvent beaucoup plus faible pour les mesures de $\overline{uv}$ et $\overline{uw}$ qui sont obtenues en prenant la différence entre deux grandeurs voisines et connues avec une précision de l'ordre de 10 % seulement.

La composante de la tension de Reynolds parallèle à Ox et relative à un élément de plan parallèle à xOz ou xOy est respectivement $\overline{uv}$ ou $\overline{uw}$. Construisons en chaque point M le vecteur $\vec{T}$ dont les composantes suivant Oy et Oz sont $\overline{uv}$ et $\overline{uw}$ (*fig.* 7). Pour un élément de plan passant par M, parallèle à Ox et perpendiculaire ou parallèle à $\vec{T}$, la tension de Reynolds correspondante est respectivement maximum ou nulle. En construisant $\vec{T}$ en chaque point de la section droite, nous avons constaté que $\vec{T}$ est, dans le cadre de la précision avec laquelle on l'a déterminé, normal à l'isovitesse passant par ce point.

Dans un écoulement bidimensionnel ou en tuyau cylindrique, l'extrapolation jusqu'à la paroi de la répartition de la tension de Reynolds permet de retrouver la valeur du frottement à la paroi. Dans notre cas, cette extrapolation nous donne des valeurs de vitesse de frottement en général plus élevées que la vitesse de frottement moyenne déduite de la perte de charge. La différence relative maximum atteint 10 %.

(*) Séance du 23 juin 1958.

[1] E. Rodet, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3314.

(*Laboratoire de Mécanique des fluides de l'Université de Grenoble.*)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Houle dans un canal avec obstacle en charge.* Note (*) de M. **Kenzo Takano**, transmise par M. Henri Villat.

On se propose de construire une solution exacte du premier ordre du problème étudié par Macagno [1]; nous reprenons les notations principales de [1]; cet auteur s'est borné à une théorie globale des effets du passage de la houle sous un obstacle à fond plan et horizontal. L'importance industrielle de ce phénomène nous a paru justifier une étude théorique plus détaillée. Le calcul plus rigoureux, présenté ci-après, cadre beaucoup mieux avec les expériences de [1].

Nous cherchons le potentiel sous la forme $\Phi = \Phi_1 + \Phi_2$ à l'amont de l'obstacle, correspondant aux houles incidente et réfléchie respectivement; à

l'aval $\Phi = \Phi_3$ (houle transmise).

$$\left.\begin{array}{l}\Phi_1 = A_1 \operatorname{ch} mz\, e^{-mix} \\ \Phi_2 = A_2 \operatorname{ch} mz\, e^{mix} + \sum_{n=1}^{\infty} B_n \cos\sigma_n z\, e^{\sigma_n x}\end{array}\right\} -\infty < x \leq 0,$$

$$\Phi_3 = A_3 \operatorname{ch} mz\, e^{mi(x-l)} + \sum_{n=1}^{\infty} G_n \cos\sigma_n z\, e^{-\sigma_n(x-l)} \qquad (l \leq x < \infty),$$

auquel on a joint le potentiel Φ_0, déterminant le champ des vitesses sous l'obstacle (de longueur l) :

$$\Phi_0 = Ux + V + \sum_{n=1}^{\infty} \{ C_n e^{-\lambda_n x} + D_n e^{\lambda_n (x-l)} \} \cos\lambda_n z \qquad (0 \leq x \leq l).$$

On pose

$$\begin{array}{ll} A_j = a_j\, e^{i(kt+\tau_j)} & (j = 1, 2, 3), \\ B_n = b_n\, e^{i(kt+\delta_n)}, & \\ U = u\, e^{i(kt+\omega)}, & \\ C_n = c_n\, e^{i(kt+\gamma_n)}, & \ldots, \end{array}$$

a_j étant les amplitudes et k la pulsation de la houle incidente. A noter qu'une des approximations de Macagno revient à poser $\Phi_0 = Ux + V$.

On suppose connues les caractéristiques de la houle incidente a_j, k, τ_1; la question revient à déterminer les caractéristiques des houles réfléchie et transmise, ainsi que le régime sous l'obstacle.

La méthode utilisée est celle d'Apté ([2]), qui se trouve être d'un emploi commode. En particulier la nature de la singularité aux coins inférieurs de l'obstacle est la même que dans ([2]) et justifie les calculs formels ci-après ([3]). Les difficultés relatives au point à l'infini peuvent être aisément surmontées.

Grâce aux conditions aux limites : pression constante à la surface libre, vitesse normale nulle aux parois, potentiel et gradient horizontal du potentiel continus aux frontières :

$$x = 0 \quad (0 \leq z \leq h_0) \qquad \text{et} \qquad x = l \quad (0 \leq z \leq h_0)$$

(h_0, hauteur du passage en dessous de l'obstacle), on trouve

$$k^2 = gm \operatorname{th} mh = -g\sigma_n \operatorname{tg}\sigma_n h \qquad (h, \text{ profondeur du canal}),$$

$$\lambda_n = \frac{n\pi}{h_0} \qquad (n = 1, 2, \ldots),$$

$$(1) \qquad miI_0 I_1 (1 + e^{-\lambda_n l}) X_n + \sum_{s=1}^{\infty} \lambda_s X_s (1 - e^{-\lambda_s l}) \left[I_3^{(n)} I_3^{(s)} + miI_1 \sum_{j=1}^{\infty} \frac{I_4^{(s,j)} I_4^{(n,j)}}{\sigma_j I_2^{(j)}} \right]$$
$$= 2 A_1 miI_1 I_3^{(n)} \qquad (n = 1, 2, \ldots).$$

$$(2) \quad T_0 I_0 (1 - e^{-\lambda_n l}) Y_n + \sum_{s=1}^{\infty} \lambda_s Y_s (1 + e^{-\lambda_s l}) \left[I_3^{(s)} T_3^{(n)} - \frac{1}{I_6} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{I_4^{(s,j)} I_7^{(n,j)}}{\sigma_j I_2^{(j)}} \right] = 2 A_1 miI_1 T^{(n)},$$

$$U = \frac{1}{T_0}\Bigg[-2A_1 mi I_1 I_6 + I_6 \sum_{n=1}^{\infty} \lambda_n I_3^{(n)} Y_n (1 + e^{-\lambda_n l}) + mi I_1 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{I_5^{(n)}}{\sigma_n I_2^{(n)}} \sum_{s=1}^{\infty} \lambda_s I_4^{(s,n)} Y_s (1 + e^{-\lambda_s l})\Bigg], \tag{3}$$

$$A_3 = \frac{1}{m_i I_1}\left[-UI_6 + \sum_{n=1}^{\infty} \lambda_n (C_n e^{-\lambda_n l} - D_n) I_3^{(n)}\right], \tag{4}$$

$$B_n = \frac{1}{\sigma_n I_2^{(n)}}\left[UI_5^{(n)} - \sum_s \lambda_s (C_s - D_s e^{-\lambda_s l}) I_4^{(s,n)}\right], \tag{5}$$

$$G_n = \frac{1}{\sigma_n I_2^{(n)}}\left[-UI_3^{(n)} + \sum_s \lambda_5 (c_5 e^{-\lambda_s l} - D_s) I_4^{(s,n)}\right], \tag{6}$$

$$A_2 = A_1 + \frac{1}{mi I_1}\left[UI_6 - \sum \lambda_n (C_n - D_n e^{-\lambda_n l}) I_3^{(n)}\right], \tag{7}$$

$$V = \frac{1}{h_0}\left[(A_1 + A_2) I_6 + \sum_n B_n I_5^{(n)}\right], \tag{8}$$

où

$$X_s = C_s + D_s, \tag{9}$$

$$Y_s = C_s - D_s, \tag{10}$$

$$I_0 = \int_0^{h_0} \cos^2 \lambda_n Z \, dZ = \frac{h_2}{2}, \tag{11}$$

$$I_1 = \int_0^{h} \operatorname{ch}^2 mZ \, dZ = \frac{1}{2}\left(h + \frac{\operatorname{sh} 2mh}{2m}\right), \tag{12}$$

$$I_2^{(n)} = \int_0^{h} \cos^2 \sigma_n Z \, dZ = \frac{1}{2}\left(h + \frac{\sin 2\sigma_n h}{2\sigma_n}\right), \tag{13}$$

$$I_3^{(n)} = \int_0^{h_0} \operatorname{ch} mZ \cos \lambda Z \, dZ = \frac{(-1)^n m \operatorname{sh} m h_0}{m^2 + \lambda_n^2}, \tag{14}$$

$$I_4^{(n,s)} = \int_0^{h_0} \cos \sigma_s Z \cos \lambda_n Z \, dZ = \frac{(-1)^{n+1} \sigma_s \sin \sigma_s h_0}{\lambda_n^2 - \sigma_s^2}, \tag{15}$$

$$I_5^{(n)} = \int_0^{h_0} \cos \sigma_n Z \, dZ = \frac{\sin \sigma_n h_0}{\sigma_n}, \tag{16}$$

$$I_6 = \int_0^{h_0} \operatorname{ch} m Z \, dZ = \frac{\operatorname{sh} m h_0}{m}, \tag{17}$$

$$T_0 = mi I_1 h_0 l + 2 (I_6)^2 + 2 mi I_1 \sum_n \frac{(I_5^{(n)})^2}{\sigma_n I_2^{(n)}}, \tag{18}$$

$$T^{(n)} = l h_0 I_3^{(n)} + 2 \sum_s I_5^{(s)} [I_3^{(n)} I_5^{(s)} - I_6 I_4^{(n,5)}]] \sigma_s I_2^{(s)}]^{-1}, \tag{19}$$

$$I_7^{(n,s)} = [I_6]^{-1} [T_0 (I_3^{(n)} I_5^{(s)} - I_6 I_4^{(n,5)}) - mi I_1 T^{(n)} I_5^{(s)}]. \tag{20}$$

Une fois X_s et Y_s obtenus par les systèmes d'équations (1) et (2), les relations

(9) et (10) déterminent C_s et D_s, ensuite, U, A_3, B_s, G_s, A_2 et V seront successivement déterminés par les relations (3) à (8).

(*) Séance du 23 juin 1958.

(1) E. O. MACAGNO, *La Houille Blanche*, n° 1, 1954, p. 10 à 37.

(2) A. APTÉ, *Publ. scient. et techn. Min. Air*, n° 333, 1957, 115 pages.

(3) J. KRAVTCHENKO et A. APTÉ, *Ann. Inst. Fourier*, 7, 1957, p. 329-358.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Écoulement vers un système de drains. Solution rigoureuse*. Note (*) de MM. **MLADEN BORELI** et **MILAN VUKOVIC**, transmise par M. Henri Villat.

Schéma analytique du mouvement étudié. — Dans le plan vertical $z = x + iy$, Ox étant horizontal (*fig.* 1), considérons un écoulement permanent d'une nappe d'eau souterraine, obéissant à la loi de Darcy.

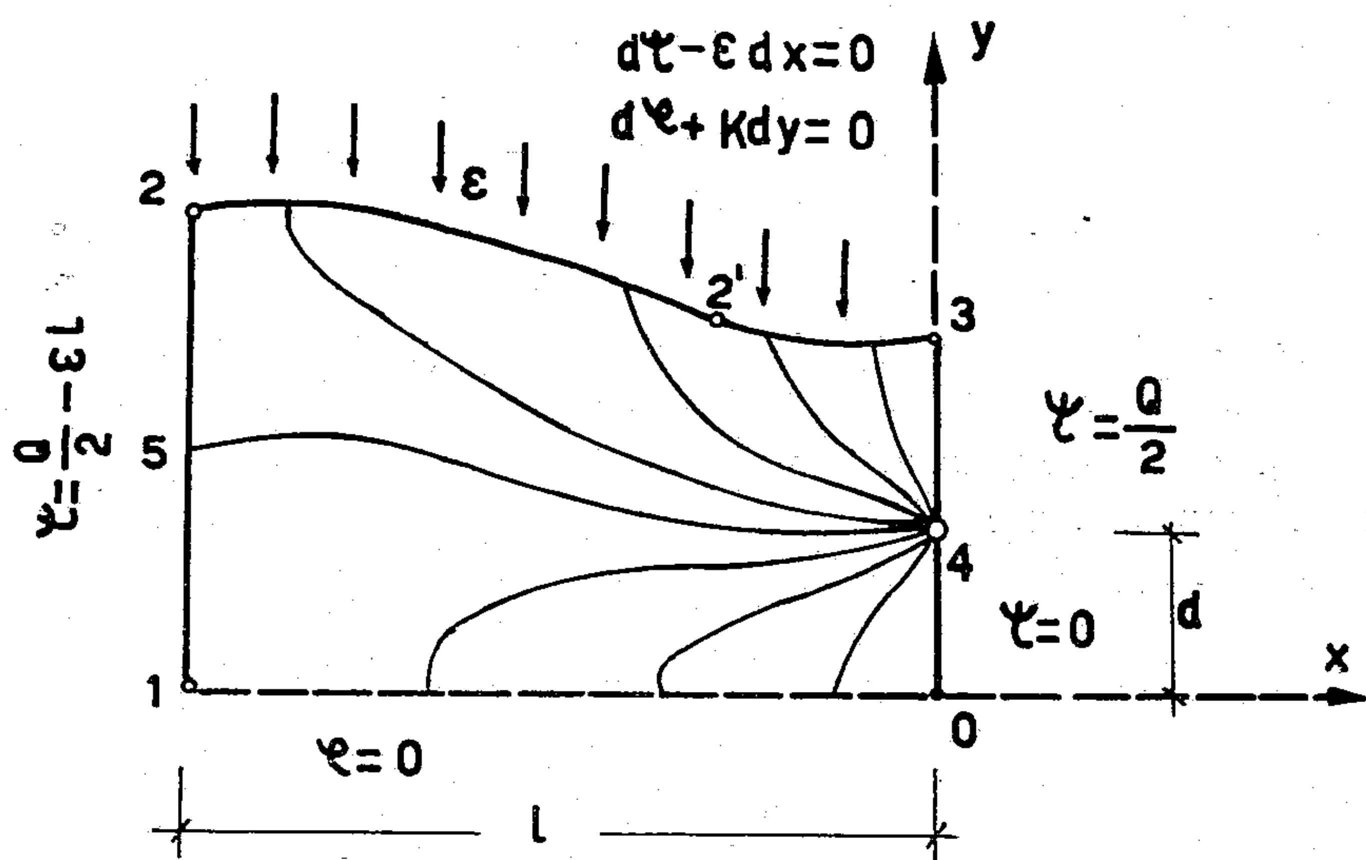


Fig. 1 — Plan physique $z = x + iy$.

Soit $f = \varphi + i\psi$ le potentiel complexe du mouvement. On choisit la constante arbitraire additive complexe dont dépend f pour que

$$f(0) = 0. \tag{1}$$

Un drain, dont le débit Q est donné *a priori*, est placé au point $z_4 = di$ (d étant une donnée). Le segment (0, 1) (*fig.* 1) $y = 0$, $-l \leq x \leq 0$ est une équipotentielle. D'après (1), on a donc sur (0, 1) : $\varphi \equiv 0$; d'après la loi de Darcy (0, 1) est, de plus, une isobare. Les segments (0, 4), (1, 2), (3, 4) sont des éléments des lignes de courant, le long desquels on a respectivement $\psi = 0$,

$\psi = (Q/2) - \varepsilon l$, $\psi = Q/2$, ε étant une constante donnée, ce qui entraîne l'existence d'une singularité logarithmique de $f(z)$ en $z = z_4$ et d'un point de bifurcation des lignes de courant en $z = z_5 = -l + iy_5$, sur (1, 2), de cote y_5 inconnue *a priori*.

Les cotes y_2 et y_3 des points 2 et 3 sont également inconnues *a priori*. La ligne (2, 3), de forme inconnue *a priori*, est isobare (ce qui entraîne $d\varphi + K dy = 0$, K étant le coefficient de Darcy). De plus, on doit avoir sur (2, 3) :

$$d\psi - \varepsilon dx = 0. \tag{2}$$

Les paramètres Q, l, d, ε et K étant fixés, ainsi que la différence des pressions entre les isobares (0, 1) et (2, 3), le problème consiste à expliciter $f = f(z)$ dans le quadrilatère mixtiligne D : (0, 1, 2, 3, 4).

Interprétation physique du problème, aux limites précédentes. — Le schéma analytique précédent traduit un problème physique important dans les applications. Il arrive souvent qu'on ait besoin d'opérer le drainage, d'un terrain riverain bas endigué, au moyen d'un système de drains horizontaux, placés à une même cote, dans la couche superficielle, relativement peu perméable. Si la couche de base est d'une perméabilité nettement supérieure à celle des alluvions superficielles, le système de drains fonctionne, en période de crue ou de pluie, dans des conditions qu'on peut schématiser de la manière représentée sur la figure 1. L'écartement des deux drains consécutifs est constant et égal à l. Le phénomène est périodique en x, de période $2l$; il suffit de l'étudier dans le domaine élémentaire D.

Solution analytique. — Nous utilisons la méthode de Poloubarinowa Kotchina. Représentons conformément D sur le demi-plan supérieur du plan complexe auxiliaire $t = m + in$ (*fig.* 2). Posons

$$F = \frac{df}{dt}, \qquad Z = \frac{dz}{dt} \tag{3}$$

et appelons Im(A) la partie imaginaire d'une quantité complexe A. Le long de $n = 0$, F et Z vérifient alors les conditions frontières, explicitées sur la figure 2. A noter que les affixes réels des images des points 1 et 0 sont inconnus *a priori*.

En utilisant la théorie générale de Poloubarinowa Kotchina, basée sur l'emploi de symbole de Riemann, nous avons obtenu, après l'explicitation des constantes, à l'aide de l'hodographe inverse

$$\left\{\begin{aligned} F &= \frac{df}{dt} = B\left[\frac{\varepsilon}{K-\varepsilon}\,\frac{t - \frac{g}{2g-1}}{\sqrt{t(t-1)(t-a)(t-b)}} - \frac{K}{K-\varepsilon}\,\frac{1}{\sqrt{(t-a)(t-b)}}\right] \\ Z &= \frac{dz}{dt} = i\frac{B}{K-\varepsilon}\left[\frac{t - \frac{g}{2g-1}}{\sqrt{t(t-1)(t-a)(t-b)}} - \frac{1}{\sqrt{(t-a)(t-b)}}\right]\end{aligned}\right. \tag{4}$$

où B et $0 \leq g \leq 1$ sont deux paramètres auxiliaires réels. D'après (4), F et Z peuvent être explicités sous forme finie [1]. Cette circonstance assez rare quand il s'agit des écoulements en milieux poreux à surface libre, avec un débit linéairement variable le long de la surface, nous paraît digne d'être notée.

Im(F)=0 Im(-εiz+F)=0 Im(F)=0 Im(iF)=0 Im(F)=0
Im(Z)=0 Im(KZ-iF)=0 Im(Z)=0 Im(Z)=0 Im(Z)=0
4(-∞,0)←3(0,0) 2(1,0) 1(a,0) 0(b,0) →4(∞,0)

Fig. 2. — Conditions frontières le long de l'axe réel du plan *t*.

Les paramètres B, a, b, g, ε, K, de (4) correspondent aux six paramètres indépendants de l'écoulement : Q, l, d, ε, K, $-\Delta P/\gamma$. A l'aide de l'analyse dimensionnelle, le nombre des paramètres se réduit à deux. En intégrant les équations (4) dans les limites définies par la figure 2, on peut obtenir les expressions de

$$\frac{2l(K-\varepsilon)}{Q}, \quad \frac{d(K-\varepsilon)}{Q}, \quad -\frac{\Delta p(K-\varepsilon)}{\gamma Q}.$$

ce qui permet de relier les données physiques aux paramètres auxiliaires a, b, g. Ensuite on calcule y_2 et y_3, donc les points caractéristiques de la surface libre.

En utilisant les formules usuelles de la théorie des fonctions elliptiques, nous avons construit les abaques reliant les paramètres a et b aux intégrales elliptiques, données par les équations (4) entre les limites (0, 1), (1, a), (a, b), (b, ∞), ce qui permet un emploi aisé de nos résultats dans les applications pratiques.

(*) Séance du 23 juin 1958.

(1) Signalons que les formules (4) peuvent être retrouvées par un raisonnement direct.

HYDRODYNAMIQUE. — *Sur l'entraînement d'air sans frottement par une veine d'eau ou sur la granulation de son énergie superficielle.* Note (*) de M. **Raymond F. Simonin**, transmise par M. Georges Darmois.

On a appelé aréa l'aire de l'intersurface eau-air $\Sigma_0 = 4\pi(A/\rho) = 4\pi\lambda^2$ et grain d'énergie, l'énergie potentielle d'une aéra $\chi = 4\pi(A^2/\rho)$. On a vu [1] que la percussion d'une veine d'eau en régime d'écoulement uniforme conserve l'énergie superficielle si sa vitesse aréolaire q_s est inférieure ou égale à une aréa par seconde.

Si la vitesse linéaire U de la veine de rayon $j < \lambda$ est quelconque on a

$$U = \nu U_j \qquad \text{et} \qquad q_s = 2\pi j U = 2\pi j \nu U_j = \nu \Sigma_0.$$

Posant alors $\omega_j = 2\pi\lambda$ ou $(j/\lambda = 2\pi/\omega = n)$ on en déduit

$$2\pi n\lambda U_j = 4\pi\lambda^2 \qquad \text{ou} \qquad U_j = \frac{2\lambda}{n} \text{ par seconde} = \frac{U_\lambda}{n}$$

dont on tire $U/U_j = \nu = (U/U_\lambda)\, n$ et en posant finalement $U/U_\lambda = p$,

$$\nu = np.$$

ν est la fréquence aréolaire de la veine.

Pour les veines de rayon $J > \lambda$, on a

$$q_s = 2\pi JU = 2\pi n\lambda . p U_\lambda = 2\pi\lambda . 2\lambda np = \nu . 4\pi\lambda^2.$$

On a encore $\nu = np$ et l'on en déduit que $U_J = U_\lambda = 2\lambda$ par seconde, et que la vitesse aréolaire de la veine est périodique, sa période étant d'une aréa. La puissance superficielle de la veine a pour expression

$$W_J = A . 2\pi JU = Aq_s = np\chi = \frac{2\pi}{\omega} p\chi = \nu\chi.$$

On trouve pour le rapport des puissances superficielle et cinétique $\varepsilon = 2g/U\nu$ qui fixe la puissance totale de la veine $W_T = \rho q_e h[1 + (2g/U\nu)]$.

La fréquence n représente un nombre d'aératours par seconde. Si n n'est pas un sous-multiple entier de 2π, les aréas ou les grains sont enroulés en hélice de pas 2λ autour du jet J. Dans le cas contraire l'hélice est de pas nul : l'enroulement est en colliers superposés de hauteur 2λ.

Dans l'unité de temps, la veine J émet n aréas libres qui sont réparties à la surface de la zone sphérique libre de rayon $J\sqrt{2}$ et de profondeur $Z_M = \lambda\sqrt{2}$.

Les aréas complémentaires ou aréas captives $f = \nu - n = n(p - 1)$ dépassant la profondeur critique Z_M changent le signe de leur courbure. Ces aréas sont alors fermées et forment le débit d'air entraîné q_a,

$$q_a = f\frac{4}{3}\pi\lambda^3 = n(p-1)\frac{4}{3}\pi\lambda^3 = (\nu - n)\frac{4}{3}\pi\lambda^3.$$

A la profondeur Z_M, la bulle provenant d'une area qui se ferme, en comprimant son contenu d'air à la pression P_2 pour former une bulle de rayon b, s'applique l'équation de Laplace :

$$P_2 - (P_1 + \rho Z_M) = \frac{2A}{b}$$

ou en posant $P_2 - P_1 = \rho Z_\alpha$,

$$(Z_\alpha - Z_M) b = \frac{2A}{\rho} \qquad \text{et} \qquad H = Z_\alpha - Z_M, \qquad Hb = \frac{2A}{\rho}$$

de même qu'on avait $Z_M R_m = 2A/\rho$. On en déduit que pour $H = Z_M$, $b = R_m$ qui implique que pour $Z_\alpha = 2Z_M$,

$$b = \frac{R_m}{2}, \qquad \text{c'est-à-dire} \quad b = \frac{\lambda}{\sqrt{2}}.$$

Le grain d'énergie χ fourni par la veine est restitué à la masse d'eau scindé en trois parties au moment de la génération de la bulle : 3/6 restent à l'intersurface; 2/6 se transforment en énergie potentielle de volume; 1/6 retourne à ses origines moléculaires. Lorsque la bulle fait surface, échappant alors à l'influence de l'énergie cinétique, comme à sa naissance, elle devient hémisphère avec un rayon et une pression régis par l'équation de Laplace mais dépendant d'une relation probabiliste qui fixe le nombre de couches contractiles de sa surface.

Le calcul de la fréquence aréolaire $\nu = np$ peut s'établir de la manière suivante, partant de $n = j/\lambda$:

$$p = \frac{U}{U_j} = \frac{U}{2\lambda}, \qquad n = \frac{jU}{2\lambda^2}, \qquad \text{d'où} \qquad \nu = \frac{j}{\lambda}\,\frac{jU}{2\lambda^2} = \frac{j^2 U}{2\lambda^3}$$

ou

$$\nu = \frac{\pi j^2 U}{2\pi\lambda^3} = \frac{\frac{2}{3} q_e}{\frac{4}{3}\pi\lambda^3}$$

Le rapport important $\gamma = q_a/q_e$ a pour valeur $\gamma = 2/3\,[(1 - 1/\nu)]$ et tend vers 2/3 quand ν augmente beaucoup.

On a vérifié expérimentalement cette théorie en mesurant les débits q_e et q_a avec des compteurs d'eau et de gaz, tarés à 2 % près. On a trouvé sous une même charge h des débits q_a identiques soit avec une veine $j_1 = 2$ mm soit avec quatre veines $j_2 = 1$ mm. Avec $j_1 = 2$ mm et $h = 10$ m d'eau le temps t_a pour entraîner 50 l d'air est de 694 s et le temps t_e pour débiter 50 l d'eau de 441 s dont on tire

$$\gamma = \frac{q_a}{q_e} = \frac{t_e}{t_a} = \frac{441}{694} = 0,63.$$

On en conclut que :

1° En régime d'écoulement uniforme, la percussion d'une veine d'eau cylindrique, normalement à un plan d'eau et à son proche voisinage, ce qui élimine le frottement des fluides, conserve l'énergie superficielle de la veine, fonction linéaire de la vitesse, indépendamment des autres formes d'énergie, fonctions quadratiques de la vitesse.

2° L'énergie superficielle fournie par la veine d'eau d'une manière continue mais discrète est restituée par la masse d'eau d'une manière discontinue mais concrète, grain par grain au cours d'un mouvement périodique stationnaire.

3° Chaque grain d'énergie superficielle fourni par la veine a une valeur fixe qui ne dépend que de la constante capillaire et du poids spécifique de l'eau.

4° Au moment de sa restitution, le grain se scinde en trois parties :

1/6 retourne à ses origines moléculaires;

2/6 se transforment en énergie potentielle de volume disponible;

3/6 restent à la surface de la bulle.

5° L'énergie superficielle fournie par la veine est proportionnelle à sa fréquence aréolaire, à la valeur du grain et au temps.

6° La fréquence aréolaire de la veine est égale au nombre qui mesure les deux tiers de son débit en choisissant comme unité le volume de la sphère dont la surface est d'une aréa (aréa captive).

7° Le débit d'air entraîné à la pression atmosphérique est proportionnel à la fréquence des aréas captives et au volume de la sphère dont la surface est d'une aréa.

8° Le rapport de la puissance superficielle de la veine à sa puissance cinétique vaut deux fois le rapport de l'accélération de la pesanteur au produit de la vitesse linéaire de la veine par sa fréquence aréolaire.

9° Le rapport du débit d'air entraîné sans frottement au débit d'eau entraînante tend vers 2/3 quand le débit d'eau augmente.

(*) Séance du 23 juin 1958.

(1) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3008.

RELATIVITÉ. — *La seconde invariance en Relativité variationnelle.*

Note (*) de M. **Jean-Marie Souriau**, présentée par M. Joseph Pérès.

De la notion géométrique de « seconde invariance », ici définie, et qui s'applique aux champs de repères dans le cadre de la Relativité variationnelle, on déduit des équations de champ à trois ou sept constantes universelles; étude de grandeurs associées.

Les équations de Dirac en l'absence de champ extérieur possèdent deux sortes d'invariance : d'une part l'invariance classique dans les transformations de Lorentz; d'autre part l'invariance par un groupe à quatre paramètres de transformations des variables de champ seules; ce dernier résultat se déduit [Takabayasi ([7])] de la formulation de ces équations au moyen de tétrapodes [*voir* notamment ([1]) et ([3])].

On peut trouver d'autres équations de champ possédant des groupes d'invariance analogues, en particulier celles d'Heisenberg et de Gordon.

Il peut donc paraître naturel de rechercher *a priori* des équations possédant, le plus possible, de telles propriétés d'invariance; on peut le faire, dans le cadre de la Relativité variationnelle ([2]), ([4]), ([5]), sous une forme très générale qui est la suivante.

On sait comment associer à tout espace fibré muni d'un repéreur R un espace fibré principal dont les éléments sont les repères et dont la fibre-type est le groupe structural Γ du précédent [*voir* ([5]) p. 10]; on peut le munir canoniquement d'un repéreur S défini par

$$S(F)\,(X)\,(A) = [R(F)\,(X)].A, \qquad (1)$$

où F désigne une carte, A un élément de Γ.

Si un phénomène physique est un champ de repères, sa *présence* est de la forme

$$p = f(\mathrm{A}, \partial_j \mathrm{A}, g_{rs}) \tag{2}$$

et invarariante par changement de carte.

Nous dirons que le phénomène présente la *seconde invariance* si cette quantité est invariante aussi dans les substitutions

$$\mathrm{A} \to \mathrm{A}.\mathrm{A}_0,$$

où A_0 est un élément fixe arbitraire de Γ.

Dans ce cas, de tout champ de repères solution des équations, la multiplication par A_0 permettra d'en déduire un autre.

D'un point de vue physique, il sera satisfaisant d'introduire des quantités possédant aussi la seconde invariance; ce sera le cas, notamment, pour le tenseur impulsion-énergie qui, en Relativité variationnelle, se dérive canoniquement de la présence [(5), p. 20].

Exemple. — Si le repère est une *base* de l'espace vectoriel tangent, A est une matrice carrée régulière d'ordre 4; définissons le tenseur α^j_{kl} par

$$\alpha^j_{kl} = {}^j[\mathrm{A}.\partial_k \mathrm{A}^{-1}]_l - {}^j[\mathrm{A}.\partial_l \mathrm{A}^{-1}]_k. \tag{3}$$

On peut alors exprimer les deux invariances en mettant la présence sous la forme

$$p = f(\alpha^j_{kl}, g_{rs}), \tag{4}$$

la fonction f ayant l'invariance tensorielle.

vol désignant la jauge euclidienne [(5), p. 4], on tire de (4) une relation

$$\delta[p \,\mathrm{vol}] = \left[\beta^{kl}_j \,\delta\alpha^j_{kl} + \frac{1}{2} \mathrm{E}^{rs} \delta g_{rs}\right] \mathrm{vol}, \qquad \text{avec} \quad \beta^{kl}_j + \beta^{lk}_j = 0, \qquad \mathrm{E}^{rs} = \mathrm{E}^{sr}; \tag{5}$$

on en déduit immédiatement les équations aux variations, qui ont pour conséquence les identités

$$\nabla_r \mathrm{E}^{rs} = 0, \qquad \nabla_k \mathrm{J}^k = 0 \qquad (\text{avec } \mathrm{J}^k = \beta^{jk}_j). \tag{6}$$

E^{rs} est le tenseur d'impulsion-énergie; le vecteur J^k peut s'interpréter comme un courant; il est d'ailleurs identiquement nul si la présence est invariante dans les substitutions $\mathrm{A} \to u\mathrm{A}$, u étant une fonction scalaire arbitraire.

En faisant un développement de p par rapport aux α^j_{kl}, limité au second ordre, on trouve (8), compte tenu de l'invariance, la formule

$$\begin{aligned} p = {} & \mathrm{L}\alpha^j_{jl}\alpha^{j'}_{j'l'}g^{ll'} + \mathrm{M}\alpha^j_{kl}\alpha^{j'}_{k'l'}g_{jj'}g^{kk'}g^{ll'} + \mathrm{N}\alpha^j_{j'l}\alpha^{j'}_{jl'}g^{ll'} \\ & + \mathrm{X}\alpha^j_{kl}\alpha^{j'}_{k'l'}g_{jj'}\mathrm{vol}^{klk'l'} + \mathrm{Y}\alpha^j_{jl}\alpha^{j'}_{k'l'}g_{j'm}\mathrm{vol}^{lk'l'm} \\ & + \mathrm{Z}\alpha^j_{kl}\alpha^{j'}_{jl'}g_{j'm}\mathrm{vol}^{kll'm} + \mathrm{T}\alpha^j_{kl}\alpha^{j'}_{k'l'}g_{jr}g_{j'r'}g^{kk'}\mathrm{vol}^{ll'rr'} \\ & + \ldots, \end{aligned} \tag{7}$$

L, M, N, X, Y, Z, T désignent sept constantes universelles; les quatre dernières sont d'ailleurs nulles si la variété Univers n'est pas orientée [(5), p. 18].

L'absence de termes du premier degré a la conséquence suivante : tous les repères « naturels » (pour lesquels $\alpha^j_{kl} = 0$) sont solutions de l'équation du champ; on a alors $E^{rs} = 0$, $J^k = 0$. Ces solutions étant identifiées au « vide », il semble raisonnable d'utiliser le développement (7), en se bornant aux termes écrits, comme expression de la présence. Les équations en dérivent immédiatement.

(*) Séance du 16 juin 1958.

(1) P. G. Bergmann, *Fünfzig Jahre Relativitätstheorie*, p. 79; *Helv. Phys. Acta*, suppl. IV, 1956.

(2) J. M. Souriau, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2779.

(3) J. M. Souriau, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 496.

(4) J. M. Souriau, *Comptes rendus*, 245, 1957, p, 958.

(5) J. M. Souriau, *La Relativité variationnelle* (Publ. n° 1, Lab. de Math. de l'Institut des Hautes Études de Tunis, ronéotypé, 1958).

(6) T. Takabayasi, *Nuovo Cimento*, vol. 3, n° 2, 1956.

(7) T. Takabayasi, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 64.

(8) En négligeant une constante additive qui peut être incorporée à la constante cosmologique [(5), p. 26].

PHYSIQUE SOLAIRE. — *Premières observations avec le polarimètre solaire.*

Note de M. **Audouin Dollfus**, présentée par M. André Danjon.

Près du bord solaire la photosphère montre une proportion de lumière polarisée presque nulle, légèrement variable d'une région à l'autre. Les taches montrent une polarisation de plusieurs dix-millièmes. Des polarisations insolites passagères se manifestent dans les centres actifs. La couronne solaire s'observe au bord du disque grâce à la polarisation produite par ses électrons libres.

Description du polarimètre solaire. — J'ai décrit dans une Note précédente l'instrument qui me permet de déceler photoélectriquement une faible composante de lumière polarisée noyée dans un flux de lumière naturelle jusqu'à 100 000 fois plus intense (1). Pour utiliser ce polarimètre à l'étude du Soleil, il convient de l'éclairer avec une optique dont la polarisation propre soit très réduite, et parfaitement constante quels que soient l'azimut et la distance au centre du Soleil : 1° L'objectif de 10 cm de diamètre possède une distance focale de 4 m, afin que les faisceaux les plus inclinés ne produisent pas de polarisation plus forte que 4.10^{-5}; 2° Le crown et le flint sont collés avec du baume du Canada pour éliminer l'image parasite partiellement polarisée produite par la lumière deux fois réfléchie sur les faces en regard; 3° L'observation est toujours effectuée sur l'axe optique. Un petit orifice, sous-tendant au choix de 10″ à 30″ sur le Soleil,

est placé au centre du champ; tout le polarimètre et l'objectif, montés sur des paliers, tournent ensemble autour d'un axe joignant le centre de l'objectif et celui de l'orifice; 4° Le liséré de diffraction qui entoure l'objectif devient dissymétrique lorsqu'on observe près du limbe et crée une faible polarisation parasite; il est intercepté par un diaphragme placé devant le modulateur, sur l'image de l'objectif formé par une lentille de champ.

Pour viser un point de la photosphère, on projette l'image du Soleil sur un disque circulaire de diamètre légèrement inférieur; le contour déborde et forme une auréole dont l'uniformité donne un critère de centrage sensible. Ce disque muni d'une fente radiale peut être déplacé parallèlement à cette fente, devant l'orifice isolant la lumière, afin de mesurer à différentes distances du centre du Soleil. Une lunette chercheur auxiliaire permet de viser les taches et les facules.

Mesure absolue de la lumière polarisée. — Le disque est percé d'un trou; la lumière du centre du Soleil qui le traverse éclaire un morceau de craie. Ce diffuseur éclaire à son tour un petit orifice, voisin de celui qui recueille la lumière à examiner, suivi d'un affaiblisseur de lumière réglable et d'un polariseur transmettant les vibrations perpendiculaires à celles qu'on veut mesurer. Ce dispositif permet par compensation d'exprimer l'intensité de la lumière polarisée directement en fonction de celle provenant du centre du disque solaire.

Polarisation de la lumière photosphérique. — Le polarimètre solaire a été monté sur la Table Équatoriale de l'Observatoire de Meudon en mars 1958. Des mesures ont été conduites en comparant les polarisations à celle de la lumière reçue du centre du disque, pour différents angles de position, à des distances croissantes du centre. Un filtre vert clair définissait le domaine spectral utilisé. A travers un orifice de 15″ de diamètre les fluctuations du courant photoélectrique donnent une précision d'environ 5.10^{-5} pour une durée de lecture de 1 s, et elle approche un cent-millième lorsque l'observateur intègre le courant plusieurs dizaines de secondes. Près du bord solaire, la turbulence atmosphérique augmente les fluctuations; elle crée une erreur systématique avantageant la vibration radiale; à partir d'une distance du bord variable selon l'agitation de l'air, généralement comprise entre 0,05 et 0,15 rayon solaire, cette polarisation parasite croît rapidement pour atteindre quelques dix millièmes au bord même du Soleil.

La polarisation sera notée + lorsque la vibration avantagée est perpendiculaire à la direction du centre du Soleil, et — lorsque la vibration radiale est prépondérante. A 0,1 rayon solaire du bord, sur 14 régions du contour solaire, la proportion de lumière polarisée a été trouvée trois fois -10.10^{-5}, trois fois -5.10^{-5}, cinq fois nulle, deux fois $+5.10^{-5}$ et une fois $+10.10^{-5}$.

La polarisation est donc en moyenne presque nulle, et elle varie très faiblement, dans un sens ou dans l'autre, sur de larges régions non encore identifiées. Un jour de faible turbulence atmosphérique, la polarisation mesurée sans altération jusqu'à 0,05 rayon du bord y montrait, sous une obliquité accrue, des variations peut-être légèrement plus prononcées.

Ces premiers résultats, non entièrement conformes à des déterminations anciennes (2), suggèrent des phénomènes plus complexes que ceux impliqués dans les recherches théoriques récentes (3), (4), (5).

Polarisation de la lumière des taches solaires. — Le 1er avril 1958, en amenant une tache solaire sur l'orifice d'exploration, j'ai eu la surprise de voir l'aiguille dévier fortement. Je n'ai pu, dans la suite, effectuer encore qu'un nombre d'observations limitées. En voici la liste :

Date.	Latitude.	Distance au bord.	Polarisation.
1er avril 1958	13° Sud	45° Ouest	$+8.10^{-4}$
13 » »	12° Nord	37° Ouest	-5 »
13 » »	15° Nord	45° Ouest	-2 »
14 » »	12° Nord	24° Ouest	-6 »

J'ai suivi de façon régulière certaines de ces taches pendant plusieurs heures sans remarquer une évolution sensible de la proportion de lumière polarisée.

Polarisations éphémères. — Le 13 avril à 13 h 35 m T. U., à 2° au Sud-Ouest de la tache principale, une polarisation insolite était notée, de $+7.10^{-4}$. A 13 h 50 m elle valait $+3.10^{-4}$. Elle s'annulait vers 14 h 00 m et changeait de sens, en prenant la valeur -5.10^{-4} à 14 h 35 m. Aucun détail n'était visible à cet endroit dans la photosphère. La chromosphère montrait les structures brillantes ordinaires près des taches. Les observations chromosphériques organisées pour l'Année Géophysique Internationale n'ont signalé aucune éruption au moment où se manifesta cet étrange phénomène.

Observation de la couronne solaire. — Le 13 avril 1958 le ciel à Meudon était pur, sans être cependant dépourvu des poussières généralement présentes dans l'air parisien. Un centre actif était localisé près du bord Ouest, à 290° du pôle Nord. En explorant le fond du ciel, entre 1′ et 3′ au-delà du bord, le polarimètre indiqua une proportion notable de lumière polarisée au-dessus du centre actif, avec un maximum principal à 288° du pôle Nord, et un second à 308°. La vibration avantagée, tangente au bord solaire, représentait de 2 à 4.10^{-7} de la brillance du disque solaire. Cette faible polarisation, bien constante, diminuait avec la distance au bord solaire. Il faut l'attribuer à la diffusion par les électrons libres de la couronne solaire.

Le procédé permet donc de déceler les jets coronaux, et de les mesurer sans le recours aux coronographes.

(1) A. Dollfus, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2345.
(2) B. Lyot, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 25.
(3) J. C. Pecker, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 1251; *Ann. Astroph.*, 13, 1950, p. 294.
(4) A. D. Code, *Ap. J.*, 112, 1950, p. 22.
(5) H. H. Voigt, *Z. Ap.*, 28, 1951, p. 176.

(Observatoire de Paris-Meudon.)

ASTROPHYSIQUE. — *La méthode probabiliste pour les problème de transfert du rayonnement. Formation non cohérente d'une raie d'absorption dans le modèle Milne-Eddington.* Note (*) de M. **Sueo Ueno**, présentée par M. André Danjon.

1. Les solutions exactes des équations de transfert dans le modèle Milne-Eddington (M.-E.) avec la diffusion non cohérente ont été obtenues indépendamment par V. V. Sobolev (1), Mlle Ida W. Busbridge (2) et l'auteur (3). Les auteurs ont généralement admis que la fonction de Planck est une fonction linéaire de la profondeur optique.

Dans la présente Note, en faisant usage de la fonction de Planck $B_\nu(\tau)$ sous la forme d'un polynome de la profondeur optique continue τ et en tenant compte de l'émission thermique associée avec l'absorption d'une raie, nous obtenons la solution exacte de l'équation de transfert pour la diffusion non cohérente dans le modèle M.-E., grâce à l'extension de notre méthode probabiliste (3). Suivant la notation déjà utilisée (4), l'équation intégrale de Schwarzschild-Milne appropriée au cas présent s'écrit sous la forme

$$(1)\qquad \mathfrak{J}_\nu(\tau) = B(\tau) + \varpi_\nu G(\tau),$$

où $\mathfrak{J}_\nu(\tau)$ est la fonction source, ϖ_ν est l'albedo, et $G(\tau)$ est donné par

$$(2)\qquad G(\tau) = -B(\tau) + \Gamma_\tau\{B(\tau')\} + (1-\varepsilon)\Theta_\tau\{G(\tau')\}.$$

A l'aide de la méthode probabiliste (3), nous pouvons écrire la solution exacte de (1) sous la forme

$$(3)\qquad I_\nu(0, \mu) = \mathfrak{L}_{\frac{1}{x}}\{B(\tau')\} + \varpi_\nu \int_0^\infty p(x;\tau)[-B(\tau) + \Gamma_\tau\{B(\tau')\}]\frac{d\tau}{x},$$

où $\mathfrak{L}_{1/x}$ est l'opérateur intégral de Laplace d'indice $1/x = 1/\mu\eta_\nu$ et $p(x;\tau)$ est la fonction de distribution de la probabilité de l'émission de rayonnement ν dans la direction μ au point τ. L'équation (3) est due à une idée de Chandrasekhar (5) qui exploite l'invariance provenant de la solution asymptotique à l'infini.

2. Basée sur la théorie des processus stochastiques (6), l'équation intégro-

différentielle stochastique gouvernant $p(x\,;\,\tau)$ s'écrit sous la forme

$$(4)\qquad p(x\,;\,\tau)=p(x\,;\,0)\,e^{-\frac{\tau}{x}} + \frac{1}{2}(1-\varepsilon)\,p(x\,;\,0)\int_{\nu_1}^{\nu_2}\frac{\eta_{\nu'}^2}{\eta}\,d\nu'\int_0^{\tau}d\tau'\int_0^{n_{\nu'}}e^{-\frac{|\tau-\tau'|}{x'}}\,p(x'\,;\,\tau')\,\frac{dx'}{x'},$$

où $x=\mu n_\nu$ et $x'=\mu' n_{\nu'}$.

Nous pouvons transformer facilement l'équation (4) en

$$(5)\qquad \frac{\partial p(x\,;\,\tau)}{\partial\tau}=-\frac{p(x\,;\,\tau)}{x}+\frac{1}{2}(1-\varepsilon)\,p(x\,;\,0)\int_{\nu_1}^{\nu_2}\frac{\eta_{\nu'}^2}{\eta}\,d\nu'\int_0^{n_{\nu'}}p(x'\,;\,\tau)\,\frac{dx'}{x'}.$$

Une forme équivalente de (4) est donnée par ([3])

$$(6)\qquad p(x\,;\,\tau)=(1-\varepsilon)\,\Theta_\tau\{p(x\,;\,\tau')\}+e^{-\frac{\tau}{x}}.$$

Faisant usage de (5) et (6), nous pouvons obtenir l'équation intégrale non linéaire par $p(x\,;\,0)=\mathrm{H}(x)$,

$$(7)\qquad \mathrm{H}(x)=1+\frac{1}{2}(1-\varepsilon)\,x\,\mathrm{H}(x)\int_{\nu_1}^{\nu_2}\frac{\eta_{\nu'}^2}{\eta}\,d\nu'\int_0^{n_{\nu'}}\frac{\mathrm{H}(x')\,dx'}{x+x'}.$$

Posant

$$(8)\qquad \mathrm{B}(\tau)=\sum_{i=0}^{n}\frac{b_i}{i!}\tau^i,$$

substituant (8) dans (3) et faisant usage de (5) et de (7), après un calcul long, nous avons la solution exacte de (1)

$$(9)\qquad \mathrm{I}_\nu(0,\mu)=\sum_{i=0}^{n}b_i\Bigg[x_i+\frac{1}{2}\varpi_\nu\mathrm{H}(x)\times\Bigg[\sum_{j=0}^{i-1}\delta_{i+1-j}\Phi_{i-j}\mathrm{K}_j(x)+(-1)^{i+1}\Bigg\{\sum_{j=0}^{i}(-1)^j x^j\,\overline{\mathfrak{L}}_{i-j}+(-1)^{i+1}x^{i+1}\int_{\nu_1}^{\nu_2}\frac{\eta_{\nu'}}{n_{\nu'}\eta}\,d\nu'\int_0^{n_{\nu'}}\frac{\mathrm{H}(x')\,dx'}{x+x'}\Bigg\}\Bigg]\Bigg],$$

où

$$(10)\qquad \overline{\mathfrak{L}}_l=\int_{\nu_1}^{\nu_2}\frac{\eta_{\nu'}^2}{\eta}\,d\nu'\int_0^{n_{\nu'}}\mathrm{H}(x')\,x'^l\,dx',\qquad \Phi_k=\int_{\nu_1}^{\nu_2}\frac{\eta_{\nu'}}{\eta n_{\nu'}}\,d\nu'\int_0^{n_{\nu'}}x'^k\,dx',$$

$$\delta_r=\begin{cases}0 & \text{si } r=i+1-j \text{ est pair,}\\ 2 & \text{si } r \text{ est impair.}\end{cases}$$

Dans (9) $K_i(x)$ est donné par

$$
(11)\quad K_i(x) = m^{-(i+1)} \begin{vmatrix} x^i & -\frac{1}{2}(1-\varepsilon)\overline{\mathfrak{L}}_1 & -\frac{1}{2}(1-\varepsilon)\overline{\mathfrak{L}}_2 & \cdots & -\frac{1}{2}(1-\varepsilon)\overline{\mathfrak{L}}_i \\ x^{i-1} & m & -\frac{1}{2}(1-\varepsilon)\overline{\mathfrak{L}}_3 & \cdots & -\frac{1}{2}(1-\varepsilon)\overline{\mathfrak{L}}_{i-1} \\ x^{i-2} & 0 & m & \cdots & -\frac{1}{2}(1-\varepsilon)\overline{\mathfrak{L}}_{i-2} \\ \cdots & \cdot & \cdot & \cdots & \cdots\cdots \\ 1 & 1 & 1 & \cdots & m \end{vmatrix}.
$$

et

$$m = 1 - \frac{1}{2}(1-\varepsilon)\overline{\mathfrak{L}}_0.$$

L'équation (9) dans le cas $n = 1$ est identique au résultat obtenu par les auteurs ci-dessus ([1]), ([2]), ([3]). L'application de cette méthode au problème du transfert dans une atmosphère émissive sera similairement traitée dans un prochain article.

(*) Séance du 16 juin 1958.

([1]) V. V. Sobolev, *R. A. J.*, 26, 1949, p. 129; 31, 1954, p. 231.
([2]) I. W. Busbridge, *M. N.*, 113, 1953, p. 52; 115, 1955, p. 421.
([3]) S. Ueno, *Contr. I. A. Kyoto*, 58, 1955; 62, 1956; 63, 1956; 64, 1956.
([4]) S. Ueno, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3415.
([5]) S. Chandrasekhar, *Radiative Transfer*, Oxford, 1950.
([6]) J. L. Doob, *Stochastic Processus*, New-York, 1953.

ÉLECTRICITÉ. — *Étude théorique du flux d'ions captés par les ellipsoïdes et cylindre elliptique conducteurs placés dans un champ électrique ionisé.* Note de MM. **Robert Cochet** et **Jean Dupuy**, présentée par M. Eugène Darmois.

Nous complétons d'abord l'étude de la loi de charge des particules sphériques par celle des ellipsoïdes conducteurs (allongé et aplati) afin de nous rendre compte du comportement des poussières en forme de bâtonnets ou de lamelles dans les électrofiltres, ensuite l'étude des sondes cylindriques froides par celle du cylindre à section elliptique. Enfin nous généralisons la notion de caractéristique de sonde à une sonde de forme quelconque.

1. *Ellipsoïde de révolution allongé.* — On montre que la position d'équilibre est stable quand le grand axe (axe de révolution Oz) de l'ellipsoïde est parallèle au champ E_0 supposé uniforme.

Les équipotentielles autour de l'ellipsoïde portant la charge Q sont déter-

minées par la fonction (*cf.* Durand, p. 421)

$$V = -E_0 z \left[1 - \frac{(\arg\coth\mu) - \frac{1}{\mu}}{(\arg\coth\mu_0) - \frac{1}{\mu_0}} \right] + \frac{Q}{2c} \mathrm{Log}_e \frac{\mu + 1}{\mu - 1}$$

où

$$\mu_0 = \frac{a}{c} \qquad \text{et} \qquad c^2 = a^2 - b^2,$$

d'où le champ *normal* à la surface de l'ellipsoïde μ_0,

$$E = -\left(\frac{1}{c} \sqrt{\frac{\mu^2 - 1}{\mu^2 - \nu^2}} \frac{\partial V}{\partial \mu} \right)_{\mu = \mu_0} = \frac{1}{\sqrt{\mu_0^2 - 1}\sqrt{\mu_0^2 - \nu_0^2}} \left[\frac{E_0 \nu}{(\mu_0 \arg\coth\mu_0) - 1} + \frac{Q}{c^2} \right],$$

ν est compris entre -1 et $+1$.

La discussion nous montre que la charge limite Q_l est atteinte quand le flux d'ions s'annule, $E = 0$ pour $\nu = -1$ et

$$Q_l = \frac{c^2 E_0}{(\mu_0 \arg\coth\mu_0) - 1},$$

expression qui tend bien vers $3 E_0 a^2$ quand $b \to a$.

En désignant par k la mobilité des ions et ρ la charge d'espace, le flux d'ions, qu'on peut supposer conservatif,

$$I = \frac{dQ}{dt} = k\rho \int_S E\, dS$$

s'écrit à la surface de l'ellipsoïde :

(1) $$I = k\rho\, 2\pi \int_{-1}^{-\frac{Q}{Q_l}} (Q_l \nu + Q)\, d\nu = \pi k \rho Q_l \left(1 - \frac{Q}{Q_l} \right)^2.$$

2. *Ellipsoïde de révolution aplati.* — La position d'équilibre est stable quand l'axe de révolution Oz de l'ellipsoïde se place perpendiculairement au champ E_0.

Dans le système de coordonnées elliptiques :

$$x = c\sqrt{(1 - \xi^2)(1 + \eta^2)} \cos\theta,$$
$$y = c\sqrt{(1 - \xi^2)(1 + \eta^2)} \sin\theta,$$
$$z = c\xi\eta,$$

la fonction potentielle, en supposant par exemple E_0 dirigé suivant Ox, s'écrit

$$V = -E_0 c \sqrt{(1 - \xi^2)(1 + \eta^2)} \cos\theta \left[1 - \frac{(\operatorname{arc\,cotg}\eta) - \frac{\eta}{1 + \eta^2}}{\operatorname{arc\,cotg}\eta_0 - \frac{\eta_0}{1 + \eta_0^2}} \right] + \frac{Q}{c} \operatorname{arc\,cotg}\eta,$$

où

$$\eta_0 = \frac{b}{c} \qquad \text{et} \qquad c^2 = a^2 - b^2,$$

d'où le champ normal à la surface de l'ellipsoïde η_0,

$$E = -\left(\frac{1}{c}\sqrt{\frac{1+\eta^2}{\xi^2+\eta^2}}\frac{\partial V}{\partial \eta}\right)_{\eta=\eta_0} = \frac{1}{\sqrt{\xi^2+\eta_0^2}\sqrt{1+\eta_0^2}}\left[\frac{2E_0\sqrt{1-\xi^2}\sqrt{1+\eta_0^2}\cos\theta}{(1+\eta_0^2)(\operatorname{arc cotg}\eta_0)-\eta_0}+\frac{Q}{c^2}\right],$$

ξ compris entre 0 et 1.

La charge limite s'obtient quand $E = 0$ pour $\xi = 0$ et $\cos\theta = -1$ et

$$Q_l = \frac{c^2 E_0 . 2\sqrt{1+\eta_0^2}}{(1+\eta_0^2)(\operatorname{arc cotg}\eta_0)-\eta_0},$$

expression qui tend bien vers $3E_0 a^2$ quand $b \to a$.

Le flux d'ions à la surface de l'ellipsoïde s'écrit

$$(2) \quad I = k\rho 4\int_0^{\sqrt{1-\frac{Q_l}{Q}}} d\xi \int_\pi^{\arccos\left(-\frac{Q}{Q_l\sqrt{1-\xi^2}}\right)} \left[Q + Q_l\left(\sqrt{1-\xi^2}\right)\cos\theta\right] d\theta = \pi k\rho Q_l\left(1-\frac{Q}{Q_l}\right)^2.$$

Si les charges limites des ellipsoïdes allongé et aplati ne sont pas les mêmes que pour la sphère, les relations (1) et (2) montrent par contre que *la loi de charge des ellipsoïdes est la même que la loi de charge d'une sphère* [1].

3. *Sonde cylindrique à section elliptique.* — *a.* Le champ E_0 est parallèle au grand axe de l'ellipse Ox.

La fonction potentielle sous forme complexe s'écrit

$$\zeta' = \frac{E_0}{a-b}\left[bz - a\sqrt{z^2-c^2}\right] + 2Q\operatorname{Log}_e\frac{z+\sqrt{z^2-c^2}}{2},$$

Q est la charge par unité de longueur de la sonde.

Le champ superficiel a pour expression

$$E = \frac{E_0(a+b)\cos\theta}{\sqrt{a^2\sin^2\theta+b^2\cos^2\theta}} + \frac{2Q}{\sqrt{a^2\sin^2\theta+b^2\cos^2\theta}}$$

puis la charge limite par unité de longueur

$$Q_l = E_0\frac{a+b}{2}.$$

Enfin le flux d'ions à la surface de la sonde

$$(3) \quad I = k\rho 4\int_\pi^{\arccos -\frac{Q}{Q_l}} [Q_l\cos\theta + Q]\, d\theta = -4k\rho\left(Q\arccos\frac{Q}{Q_l} - \sqrt{Q_l^2 - Q^2}\right).$$

b. Le champ E_0 est perpendiculaire au grand axe de l'ellipse; nous avons dans ce cas :

$$\zeta'' = \frac{iE_0}{a-b}\left[az - b\sqrt{z^2-c^2}\right] + 2Q\operatorname{Log}\frac{z+\sqrt{z^2-c^2}}{2},$$

puis

$$E = \frac{E_0(a+b)\sin\theta}{\sqrt{a^2\sin^2\theta + b^2\cos^2\theta}} + \frac{2Q}{\sqrt{a^2\sin^2\theta + b^2\cos^2\theta}}.$$

La charge limite a même valeur que dans (a)

$$Q_l = E_0\frac{a+b}{2}.$$

Enfin le flux d'ions

$$(4) \qquad I = k\rho 4 \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\arcsin -\frac{Q}{Q_l}} [Q_l \sin\theta + Q]\, d\theta = -4k\rho\left(Q \arccos\frac{Q}{Q_l} - \sqrt{Q_l^2 - Q^2}\right).$$

Les relations (3) et (4) sont *les mêmes que pour le cylindre circulaire* ([2]), seule la charge limite Q_l diffère.

4. *Généralisation de l'étude des caractéristiques de sonde.* — Soit un conducteur *de forme quelconque* portant la charge Q, d'après le théorème de Gauss, le flux électrostatique qui sort de ce conducteur est $\oint_S E\, dS = 4\pi Q$.

Quand Q est extérieur à $\pm Q_l$, si ρ est suffisamment petit, ce qui est généralement le cas, le flux d'ions arrivant sur le conducteur

$$I = k\rho \oint_S E\, dS$$

a pour expression

$$I = -4\pi k\rho Q.$$

Quelle que soit la forme de la sonde et du champ E_0, on a toujours une partie rectiligne qui donne le potentiel d'espace; la pente donne $k\rho$ si la capacité du conducteur est connue.

(1) M. Pauthenier, *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 544; 195, 1932, p. 115 et 213.
(2) R. Cochet et J. Dupuy, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 283.

ÉLECTRICITÉ. — *Certains phénomènes observés lors du couplage entre un oscillateur et un tube à gaz ionisé introduit dans l'inductance de l'oscillateur.* Note de MM. **Théodore V. Ionescu** et **Octave C. Gheorghiu**, présentée par M. Eugène Darmois.

Les phénomènes observés se réfèrent, d'une part, au couplage serré entre oscillateur et gaz ionisé, considéré lui-même comme un circuit oscillant qui possède des périodes de vibration propre correspondant aux fréquences d'absorption des ions négatifs moléculaires d'oxygène et, d'autre

part, aux phénomènes lumineux engendrés par les courants à haute fréquence parcourant le circuit oscillant.

La méthode de travail a été indiquée dans des Notes antérieures (1) et (2) :

a. Dans la figure 1, on a indiqué par des points, situés sur la courbe sans décharge dans le tube, les fréquences de l'oscillateur lorsque le gaz dans le tube n'est pas ionisé. Les fréquences calculées des ions négatifs (3) sont représentées sur les lignes verticales. Les ordonnées des courbes sont proportionnelles au courant de grille de l'oscillateur.

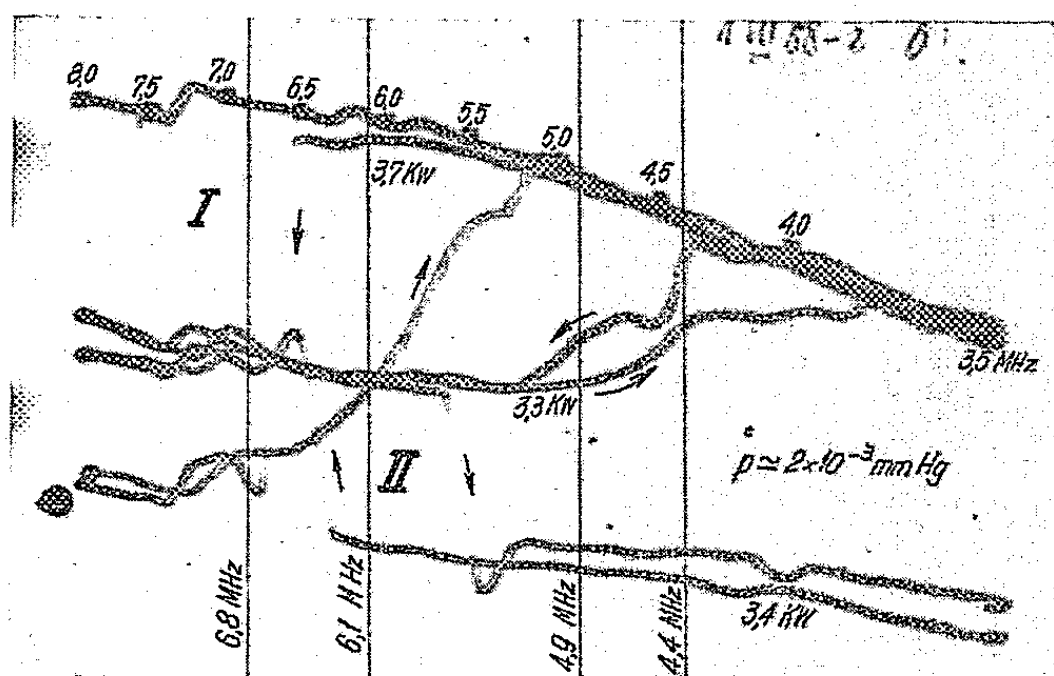


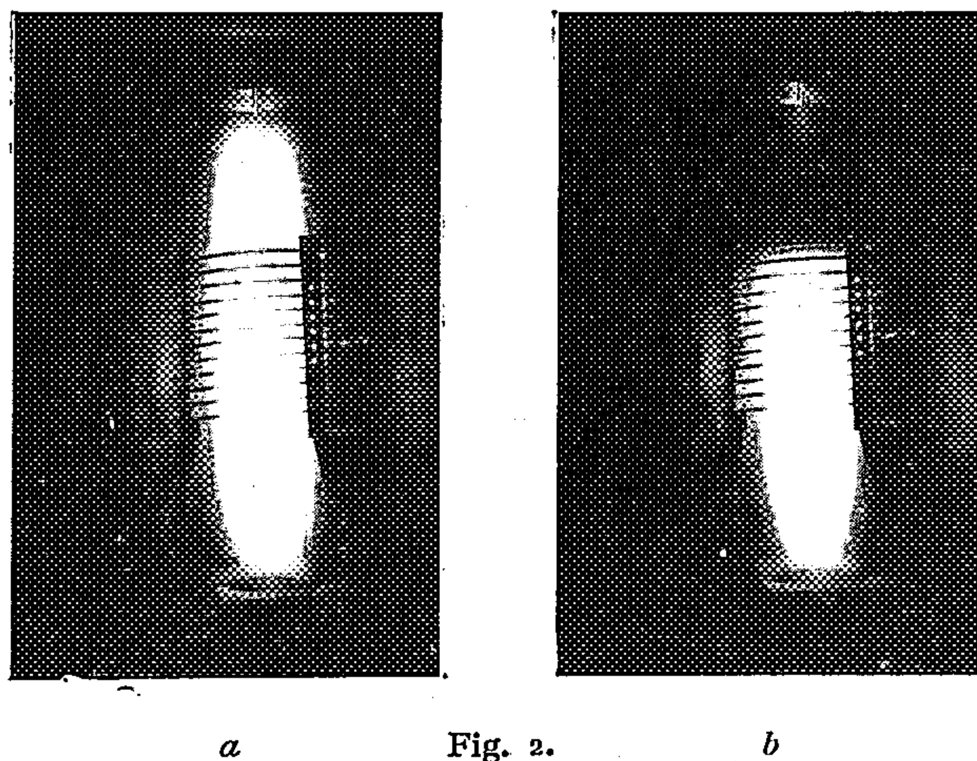
Fig. 1.

Le tube contient de l'oxygène à la pression de 2.10^{-3} mm Hg. La tension appliquée au tube est marquée, elle aussi, sur les courbes.

Les variations observées sont, le plus souvent, du type I. Quand la fréquence croît, le courant de grille décroît brusquement au moment où la fréquence de l'oscillateur a dépassé une des fréquences propres des ions négatifs. Si la fréquence est variée en sens inverse, le courant de grille reprend, d'une manière monotone, la valeur correspondant aux fréquences plus basses de l'oscillateur. On observe, en outre, des variations du type II. Quand la fréquence, en croissant, dépasse une fréquence d'absorption, le courant de grille croît brusquement, pour décroître quand la fréquence varie en sens inverse. L'aspect des courbes semble indiquer qu'on se trouve dans le cas de deux circuits étroitement couplés et que, par conséquent, la variation brusque du courant de grille pourrait être provoquée par une variation du coefficient d'amortissement de l'oscillateur, produite par la variation de fréquence de l'ensemble des circuits couplés. Il est, toutefois, nécessaire de mettre directement en évidence cette variation brusque de la fréquence et c'est bien ce que nous nous proposons de faire.

b. Dans l'air, à des pressions de l'ordre de 10^{-2} mm Hg, à la lumière

produite dans la région de Faraday par le courant continu traversant le tube, se superpose, à l'intérieur de la bobine, ainsi que dans l'espace entre la bobine et l'anode, une faible lumière produite par les courants à haute fréquence. Si la pression tombe jusqu'à quelques millièmes de mm Hg on voit apparaître dans le tube une forte vacillation de la lumière, en même temps que des variations discontinues de courant sont indiquées par le microampèremètre de grille. La fréquence de ces vacillations varie, pour une pression donnée, avec la fréquence de l'oscillateur. Si celle-ci est donnée, la fréquence des vacillations croît quand la pression diminue



a Fig. 2. *b*

jusqu'à ce que, pour une pression déterminée, la décharge se stabilise, tandis que la lumière devient très intense par rapport à la lumière produite par le courant continu qui traverse le tube. Si la tension appliquée au tube est supprimée, la lumière remplit tout le tube, qui a un volume de 45 l. La puissance mesurée dans le circuit oscillant n'est que de 30 mW, mais elle suffit à maintenir l'ionisation dans le tube, ainsi qu'on le voit dans la figure 2*a*. Si l'on applique au tube une tension, la colonne lumineuse se trouve coupée du côté de la cathode (*fig.* 2*b*). Si, tout en maintenant la tension constante, on déplace la bobine de 16 cm vers la cathode, la position de la lisière lumineuse par rapport au tube ne change pas et celui-ci reste obscur dans la moitié de la bobine du côté de la cathode. Du côté de l'anode, l'aspect sera toujours celui de la figure 2*b*. Le temps de pose pour les figures 2*a* et 2*b* a été de 10 mn pour des pellicules ordinaires. La pression dans le tube, sans refroidissement à l'azote liquide, est de $1,4.10^{-3}$ mm Hg, et la tension appliquée au tube (*fig.* 2*b*) est de 1900 V.

Le courant dans l'inductance (mesuré avec un thermocouple) ne dépasse pas 20 mA tant que l'ionisation n'est entretenue que par l'oscillateur. Le champ magnétique moyen, correspondant à ce courant est de 10^{-2} Oe

et il détermine, dans la région périphérique du tube un champ électrique à haute fréquence de 0,13 V/cm. L'énergie maximum qu'un électron peut acquérir dans ce champ est de $1,7.10^{-2}$ V.

La différence de potentiel alternative entre les spires extrêmes de la bobine était 24 V, la longueur de la bobine 30 cm et le champ moyen tout au plus 0,8 V/cm. On a aussi introduit dans le tube du néon, à des pressions supérieures à 0,5 mm Hg. Il y apparaît, dans ce cas, un ellipsoïde lumineux dépassant la bobine des deux côtés quand on supprime la tension appliquée au tube (comme dans la figure 1*a*). Si le tube est refroidi à l'azote liquide, on n'observe que le spectre du néon, la raie jaune-orangée de l'oxygène et le spectre de bande de l'azote. Si le tube n'est pas refroidi, c'est le spectre du mercure qui prédomine et la couleur de l'ellipsoïde lumineux est bleuâtre.

A ces pressions (0,5 mm Hg) l'énergie soutirée par les électrons au champ électrostatique à haute fréquence (0,8 V/cm) correspond à environ 2.10^{-2} V.

Il s'ensuit que l'excitation des gaz dans le tube ne peut être due aux électrons libres.

Il est très probable que cette excitation est produite par l'intermédiaire des ions négatifs moléculaires d'oxygène qui, en l'absence de la tension appliquée au champ, transportent l'énergie soutirée au champ électrique à haute fréquence dans toutes les régions du tube. Lorsqu'on applique à celui-ci une tension, dans la région obscure du côté de la cathode, les ions négatifs disparaissent. Si la tension croît, la lisière lumineuse se retire vers l'anode.

Si, au moment où la lisière lumineuse se trouve au milieu de la bobine, l'excitation était due aux électrons libres, la lumière dans la moitié de la bobine du côté de la cathode, ne devrait pas s'évanouir puisque, à l'énergie que les électrons empruntent au champ à haute fréquence, s'ajouterait celle que ces mêmes électrons acquerraient en se déplaçant vers l'anode.

Dans l'oxygène, pour la même puissance de l'oscillateur et dans le domaine des pressions compris entre 10^{-4} et 5.10^{-1} mm Hg, la décharge à haute fréquence ne s'entretient pas seule, que le piège à azote liquide soit ou non employé.

L'énergie plutôt limitée de l'oscillateur se répartit sur un très grand nombre d'ions négatifs et leur énergie moyenne n'atteint pas une valeur suffisante pour produire l'ionisation nécessaire pour entretenir la décharge.

(1) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 898.
(2) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2250.
(3) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 520.

ÉLECTRONIQUE. — *Stabilisateur électronique de champ magnétique à contre-réaction.* Note de M. **Claude Fric**, transmise par M. Francis Perrin.

La présente Note décrit un système régulateur de champ magnétique à contre-réaction, purement électronique et donne les premiers résultats obtenus sur un électroaimant de laboratoire (pièces polaires d'acier de 19,5 cm de diamètre avec anneau de Rose, entrefer de 5,3 cm).

En un point P de l'entrefer de l'électroaimant, l'induction varie légèrement dans le temps, suivant une loi de la forme $B(t) = B_0 + b(t)$. Le terme $b(t)$ est assimilable à un bruit et provient d'une part du courant continu d'alimentation et de ses ondulations, et d'autre part des variations (en général lentes) de la résistance des enroulements magnétisants et du rhéostat de champ. L'analyse harmonique du bruit montre que son spectre de fréquence s'étend de 0 à 300 cycles environ avec ùne raie de ronflement très importante à 100 périodes.

f..................	25	50	100	175	200	300
%..................	22	15	53	5	2,5	2,4

1. Principe. — 1° *Signal.* — On utilise le phénomène d'induction, une bobine circulaire courte ayant 33 000 spires est disposée perpendiculairement aux lignes de forces et fixée soigneusement sur une pièce polaire. Le signal recueilli est proportionnel à la dérivée de l'induction par rapport au temps $e = K\, db(t)/dt$.

2° *Correction.* — Dans le but de maintenir l'induction en P aussi voisine que possible de son niveau de consigne B_0, on dispose sur l'autre pièce polaire une bobine correctrice (C) dont le rôle est de créer une induction $\beta(t)$ s'opposant à la fluctuation incidente $b(t)$; cette compensation sera à peu près la même en tout point de l'entrefer au voisinage de l'axe puisque les bobines ont même forme et sont disposées symétriquement sur le circuit magnétique.

2. Dispositif expérimental (fig. 1). — Pour créer l'induction de correction il faut réaliser dans le temps une intégration correcte du signal e.

a. Intégration. — On a réalisé cette intégration au moyen d'un amplificateur à vibreur du type 3 ATC 2 de la Société d'Électronique et d'Automatisme qui présente un grand gain en boucle ouverte (104 dB pour $f < 1$ c/s). De manière classique on introduit une réaction capacitive par le condensateur au polystyrène C_0 dont la résistance d'isolement R_f est élevée (10^7 MΩ/F). Le problème est alors de proportionner cette réaction dans le temps et dans la gamme de fréquence convenable pour que l'induction reste constante pendant la durée d'une mesure où d'une expérience sur l'électroaimant (quelques minutes).

La loi de Kirchhoff appliquée au nœud N conduit à l'équation (1)

$$\frac{1}{R}\left(e-\frac{E_0}{G}\right)+\left(C_0 p+\frac{1}{R_f}\right)\left(E_0-\frac{E_0}{G}\right)=YE_0G \quad (1)$$

et une discussion détaillée montre que si GRC est grand $E_0 \simeq e/RC_0 p$, ce qui correspond bien à une intégration.

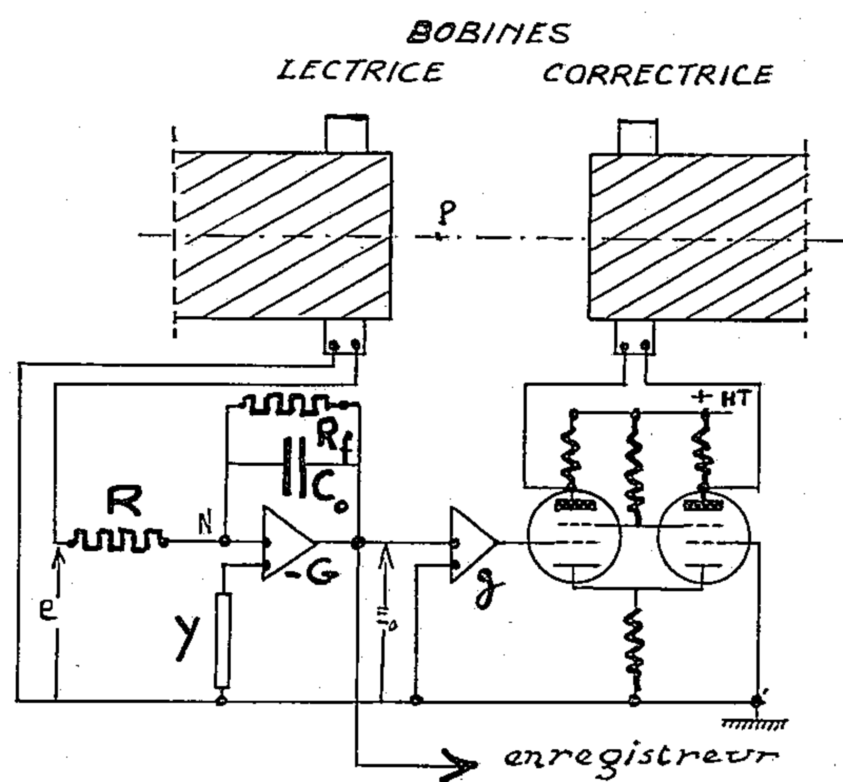


Fig. 1.

b. Amplification. — On ne dispose pas d'un signal suffisant à la sortie de l'intégrateur et il est nécessaire d'amplifier. On a disposé dans la chaîne directe un amplificateur à gain variable dont l'étage de sortie permet d'obtenir dans la bobine correctrice une compensation de ± 18 gauss dans l'entrefer. L'étage de sortie est un montage de puissance différentiel constitué par deux lampes $12E_1$ en parallèle par bras. La bobine correctrice est connectée entre les plaques si bien qu'en absence de signal elle n'est parcourue par aucun courant.

3. Résultats expérimentaux. — *Étalonnage en champ.* — On cale sur une pièce polaire une troisième bobine auxiliaire dont la caractéristique $B(i)$ a été déterminée préalablement et dans les mêmes conditions par la méthode de la bobine tournante. Par l'intermédiaire de cette bobine on crée des variations de champ connues qui sont enregistrées par un potentiomètre électronique à la sortie de l'intégrateur.

2° *Mesures.* — Les fluctuations du champ non asservi sont enregistrées, puis la boucle de contre-réaction est fermée et l'on enregistre les fluctuations corrigées.

3° *Résultats.* — L'examen des enregistrements a montré que pour l'appareillage actuel les meilleurs résultats sont obtenus pour des constantes de temps RC_0 de l'ordre de 10 ms.

Dans l'enregistrement présenté, $RC_0 = 13$ ms.

a. Créneau étalon de 3 gauss; *b*. système asservi; *c*. système libre; *d*. système asservi mais les fluctuations sont amplifiées par un facteur 5 par rapport à *a*, *b*, *c*. Le champ directeur était de 3300 gauss, la vitesse de déroulement de l'enregistreur de 30 s pour un carreau. Le glissement de champ maximum sur une période de 100 s est de 0,1 gauss ce qui correspond à une stabilisation $\Delta H/H = 3.10^{-5}$. Il est bien évident que sur une période de temps plus courte la stabilisation est meilleure.

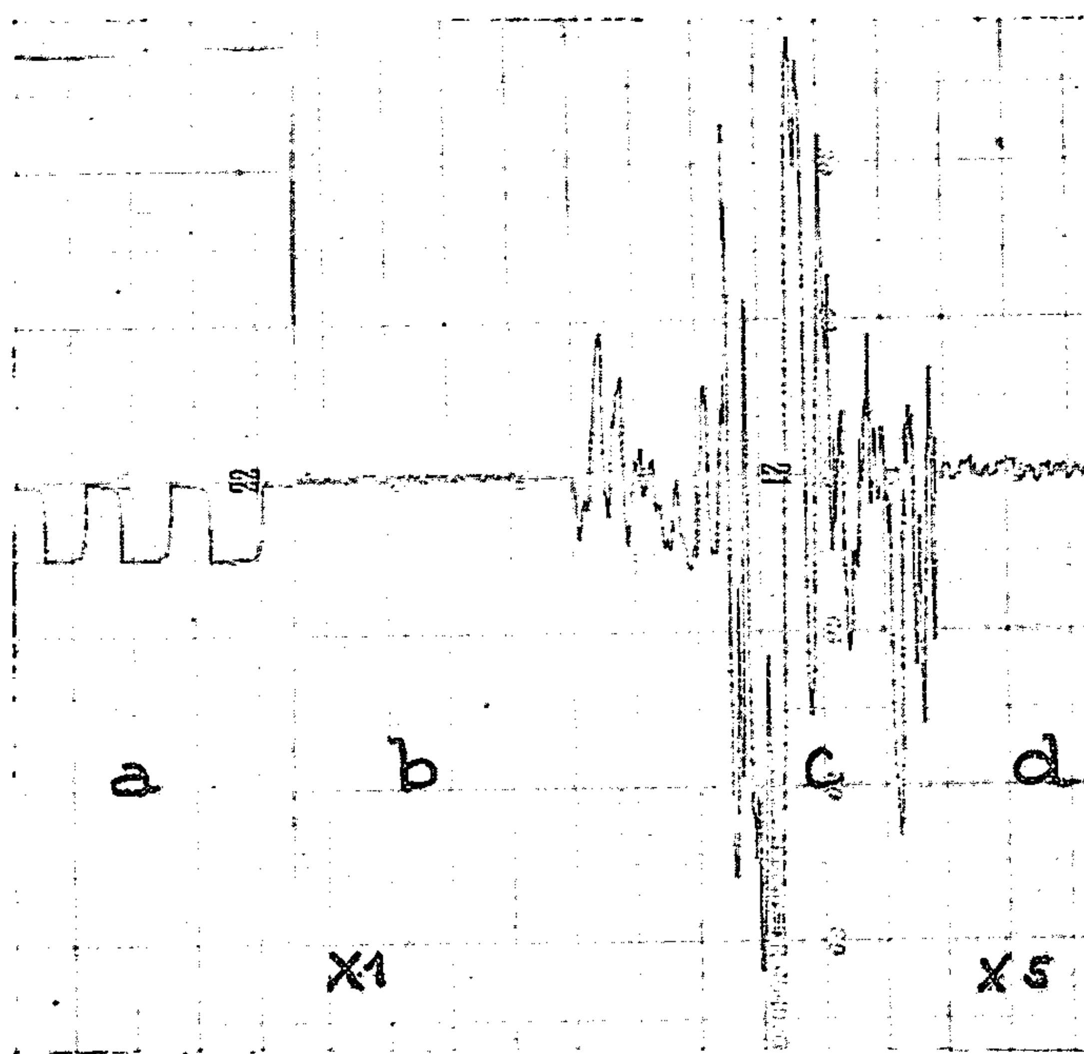


Fig 2

4. Contrôle des résultats expérimentaux par la résonance nucléaire. — Un spectromètre à résonance nucléaire est disposé dans l'entrefer de l'électro-aimant. On observe sur l'écran d'un oscillographe cathodique la raie de résonance d'une solution de nitrate ferrique à N/100. Il existe une relation linéaire entre le déplacement de la raie et la variation du champ directeur. Le spectromètre est à modulation de fréquence et non à modulation de champ pour éviter l'induction de signaux parasites dans la bobine lectrice; l'oscillateur du balayage en fréquence est très stable et ne perturbe pas les mesures.

En absence de régulation la raie traverse rapidement l'écran et il est impossible de l'observer plus de quelques secondes; lorsqu'on ferme la boucle lorsque la raie traverse l'écran, il est spectaculaire de constater qu'elle est accrochée sur place et ne se déplace plus que très lentement et de très peu sur des périodes de temps de l'ordre de 10 minutes.

Les résultats obtenus par la résonance nucléaire confirment quantitativement les résultats précédents obtenus par enregistrement direct.

(*Laboratoire d'Électronique et de Radioélectricité et Commissariat à l'Énergie Atomique, Boîte postale n° 9, Fontenay-aux-Roses.*)

OPTIQUE. — *Résultats pratiques de l'étude d'un modèle à trois paramètres pour la représentation des propriétés statistiques de la granularité des films photographiques et notamment des propriétés spectrales.* Note (*) de M. **Michel Savelli**, présentée par M. Louis de Broglie.

On explicite les résultats de l'étude d'un modèle pour les propriétés statistiques de la transparence des films photographiques uniformément impressionnés, construit pour réduire les propriétés spectrales de ces films aux valeurs des trois paramètres dont il dépend. On donne une méthode expérimentale fournissant les trois paramètres correspondant à un film donné et les résultats auxquels elle conduit.

1. *Introduction.* — Dans une Note précédente ([1]), à laquelle je renvoie pour les notations, j'ai donné un modèle représentant les fluctuations de transparence T(M) d'un film photographique développé après avoir été uniformément impressionné (M, point courant sur le film). Ce modèle dépendait de quatre paramètres : densité de Poisson uniforme d des centres des cercles C_j, rayon r_0 des cercles C_j, transparences h_1 et h_2 de la gélatine et des cercles C_j. Dans les cas courants, les grains d'argent sont pratiquement opaques pour les longueurs d'ondes utilisées, de sorte que $h_2 = 0$, La transparence moyenne $E\{T\}$ et la fonction de corrélation $\Gamma(l)$ associée à $T - E\{T\}$ peuvent alors s'écrire :

$$E\{T\} = h_1 e^{-\pi d r_0^2}; \tag{1}$$

$$\frac{\Gamma(l)}{[E\{T\}]^2} = \left[\frac{h_1}{E\{T\}}\right]^{\frac{\gamma\left(\frac{l}{2r_0}\right)}{\pi}} - 1, \tag{2}$$

où l est la distance des points entre lesquels on étudie la corrélation et où

$$\gamma(z) = \begin{cases} \pi - 2\left(\arcsin z + z\sqrt{1 - z^2}\right) & \text{pour } z \leq 1, \\ 0 & \text{pour } z > 1. \end{cases} \tag{3}$$

Je me propose, dans le cas de ce modèle à trois paramètres, d'expliciter diverses conséquences des relations (1) et (2). Leur forme analytique conduit à substituer $E\{T\}$, $E\{T\}/h_1$ et r_0 aux paramètres d, r_0, h_1.

2. *Formes des spectres.* — La densité spectrale $A(\rho)\left[\rho = |\vec{\Omega}|; \vec{\Omega}\right.$, fréquence spatiale bidimensionnelle$\left.\right]$ de $T(M) - E\{T\}$ (fonction aléatoire stationnaire

et isotrope de M) est la transformée de Hankel de $\Gamma(l)$. En posant

$$x = \frac{l}{2r_0}, \tag{4}$$

$$\frac{\Gamma(l)}{[\mathrm{E}\{\mathrm{T}\}]^2} = \mathrm{C}\left(\frac{\mathrm{E}\{\mathrm{T}\}}{h_1}, x\right), \tag{5}$$

$$f\left(\frac{\mathrm{E}\{\mathrm{T}\}}{h_1}, \rho r_0\right) = \int_0^\infty \mathrm{J}_0(4\pi\rho r_0 x)\,\mathrm{C}\left(\frac{\mathrm{E}\{\mathrm{T}\}}{h_1}, x\right) x\,dx, \tag{6}$$

on trouve

$$\frac{\mathrm{A}(\rho)}{[\mathrm{E}\{\mathrm{T}\}]^2} = 8\pi r_0^2 f\left(\frac{\mathrm{E}\{\mathrm{T}\}}{h_1}, \rho r_0\right). \tag{7}$$

Le réseau de la figure 1 représente f en fonction de ρr_0 pour diverses valeurs de $\mathrm{E}\{\mathrm{T}\}/h_1$. Il fournit la densité spectrale théorique $\mathrm{A}(\rho)$ à partir de $\mathrm{E}\{\mathrm{T}\}$, $\mathrm{E}\{\mathrm{T}\}/h_1$, et r_0.

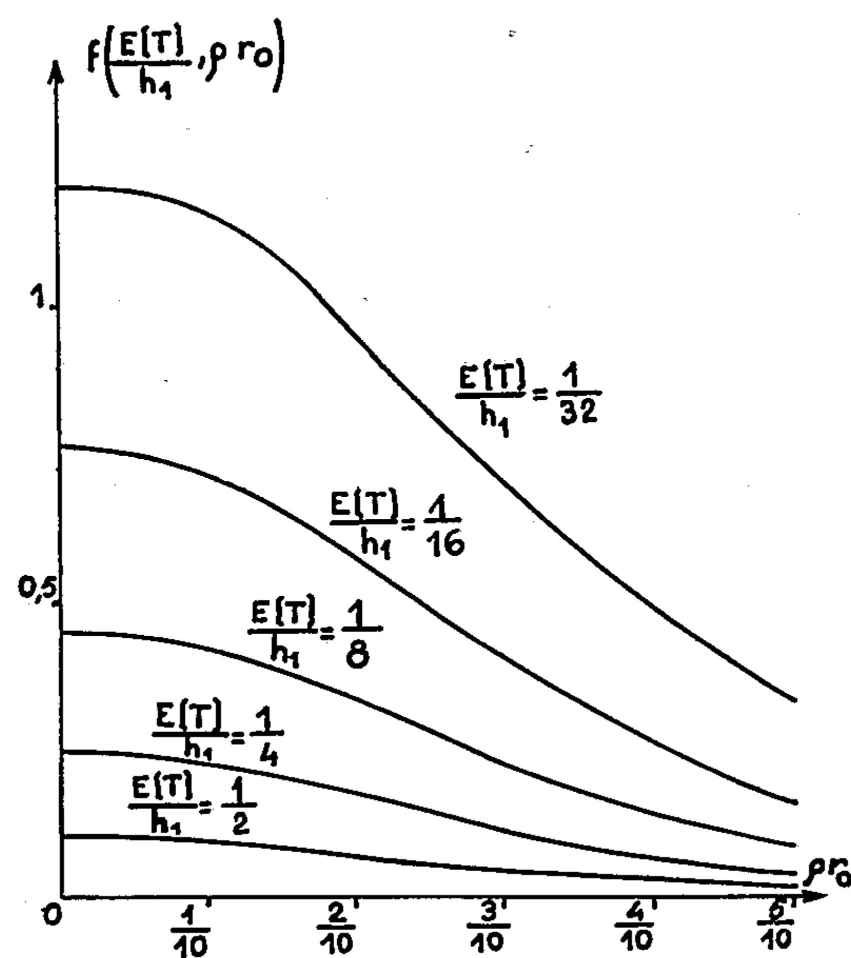


Fig. 1.

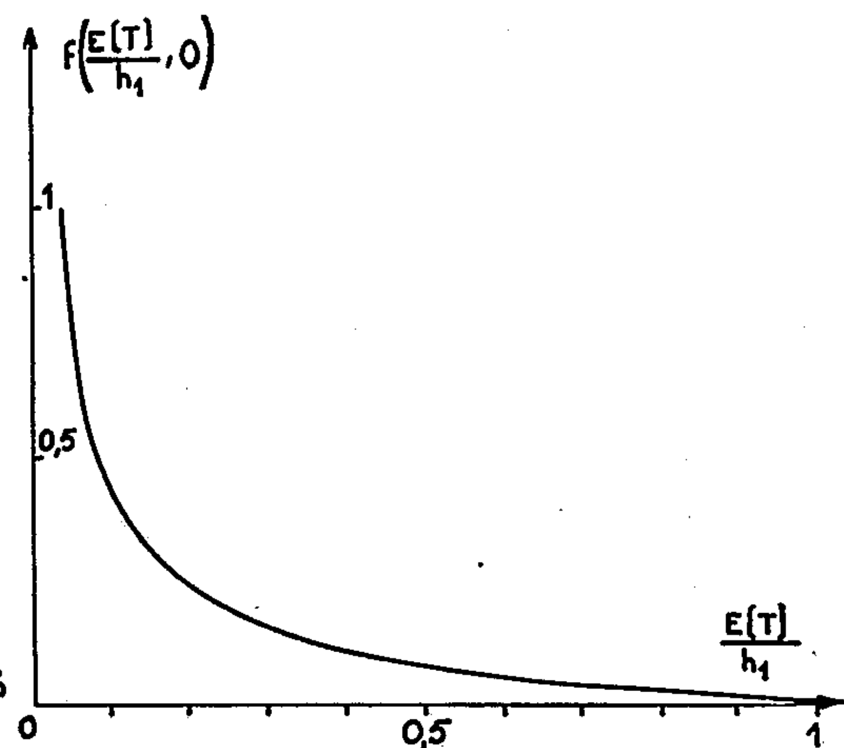


Fig. 2.

3. *Détermination des trois paramètres.* — L'expérience donne $\mathrm{E}\{\mathrm{T}\}$ directement; h_1 s'obtient en mesurant la transparence sur une partie du film non impressionné. La détermination de r_0 repose sur l'utilisation de la formule (7) pour $\rho = 0$; on a alors

$$\frac{\mathrm{A}(0)}{[\mathrm{E}\{\mathrm{T}\}]^2} = 8\pi r_0^2 f\left(\frac{\mathrm{E}\{\mathrm{T}\}}{h_1}, 0\right). \tag{8}$$

La courbe représentant $f(\mathrm{E}\{\mathrm{T}\}/h_1, 0)$ en fonction de $\mathrm{E}\{\mathrm{T}\}/h_1$, est donnée sur la figure 2. Elle fournit r_0, si l'on connaît de plus $\mathrm{A}(0)$. La composante $\mathrm{A}(0)$, (très basses fréquences) se calcule à partir de l'écart type réduit, associé

à la moyenne $\mathcal{T}_a$ de T(M) sur une aire de mesure assez grande, circulaire (de rayon a) et uniformément éclairée [*cf.* loi de Selwyn, *voir* (²)]. On a en effet alors

$$\sigma^2\left[\frac{\mathcal{T}_a}{\mathrm{E}\{\mathcal{T}_a\}}\right]=\frac{1}{\pi a^2}\,\frac{\mathrm{A}(0)}{[\mathrm{E}\{\mathrm{T}\}]^2}. \tag{9}$$

4. *Mesures effectuées.* — Par une méthode photoélectrique, j'ai déterminé A(0), E{T} et h_1 pour un certain nombre de films. J'en ai déduit, pour chacun d'eux, les valeurs numériques des trois paramètres E{T}, E{T}/h_1 et r_0. J'ai, d'autre part, relevé expérimentalement les densités spectrales A(ρ). Le fait que les fonctions A(ρ) expérimentales soient en bon accord avec celles données par le modèle, pour les valeurs correspondantes des trois paramètres, conduit à penser que celui-ci représente correctement les propriétés des émulsions étudiées. Sur le tableau suivant sont réunies les caractéristiques des films étudiés, les valeurs des trois paramètres et de A(0)/[E{T}]², celles de $\pi r_0^2 d$ qui représente, par unité de surface, l'aire qu'occuperaient les cercles C_j s'il n'y avait aucun recouvrement, de $S_N = 1-(E\{T\}/h_1)$ (surface effectivement couverte par les cercles C_j pour 1 cm² de surface d'émulsion), et enfin de $1-(S_N/\pi r_0^2 d)$ (contribution relative moyenne de chaque grain au recouvrement total qui sera exprimée en pour-cent).

N°	Temps de pose (s).	Temps révél. (mn).	E{T}.	$\frac{E\{T\}}{h_1}$.	r_0 (μ).	$\frac{A(0)}{[E\{T\}]^2}$ (cm²).	$\pi r_0^2 d$.	S_N.	$1-\frac{S_N}{\pi r_0^2 d}$.
1 F. G......	4	6	0,38	0,45	0,33	30.10⁻¹⁰	0,79	0,55	31
2 F. G......	6	6	0,22	0,26	0,29	55 »	1,35	0,64	53
3 F. G......	8	6	0,16	0,19	0,29	70 »	1,63	0,81	51
4 F. G......	4	3	0,61	0,71	0,40	20 »	0,34	0,29	15
5 F. G......	4	5	0,41	0,48	0,38	37 »	0,74	0,52	30
6 T. X......	1/1 000	6	0,37	0,94	1,55	60 »	0,06	0,06	0
7 T. X......	1/500	6	0,33	0,82	1,41	175 »	0,20	0,18	10
8 T. X......	1/25	6	0,03	0,08	0,80	800 »	2,69	0,92	65
9 S. P. L....	1/2	5	0,51	0,86	1,27	122 »	0,15	0,14	7
10 S. P. L....	3/2	5	0,13	0,22	0,85	490 »	1,51	0,78	48

F. G., Eastman Fine Grain Release, type 5 302 Kodak; T. X., Tri X Kodak; S. P. L., plaque super panchro Lumière.

On remarque que r_0 décroît lorsqu'on pousse l'exposition ou la révélation. Ceci peut paraître surprenant eu égard au point de vue généralement admis en photographie, à savoir que les dimensions des « grains » augmentent dans ces conditions. En fait, il n'y a pas là nécessairement une contradiction, car les « grains » correspondent plutôt aux agrégats opaques traduits dans le modèle par un ensemble de cercles C_j se recouvrant partiellement. Les dimensions de ces agrégats sont liées à r_0, et aussi à l'importance des recouvrements. Le tableau montre que si r_0 décroît lorsqu'on pousse soit l'exposition, soit la révélation, au contraire le pourcentage de recouvrement par grain

augmente. Les effets de ces variations sur la taille des agrégats sont en sens inverse, et il n'y a aucune impossibilité à ce que l'effet de recouvrement soit prépondérant.

(*) Séance du 16 juin 1958.
(1) M. Savelli, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1710.
(2) P. Faure et M. Savelli, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2371.

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Un « maser » à résonance magnétique purement nucléaire.* Note de MM. **Henri Benoit**, **Pierre Grivet** et **Lucien Guibé**, présentée par M. Louis de Broglie.

Principe. — Grâce à une méthode précédemment décrite [1] nous disposons d'un courant d'eau où la température de spin des protons est négative, de l'ordre de $-400°$ K. Ce courant d'eau traverse la bobine d'un circuit oscillant dont la surtension est rendue très élevée par réaction positive. Nous sommes alors dans les conditions envisagées par C. Townes et al. [2] et K. V. Wladimirsky [3]. Nous avons obtenu des auto-oscillations dans ce circuit qui se comporte alors nettement comme un « maser ».

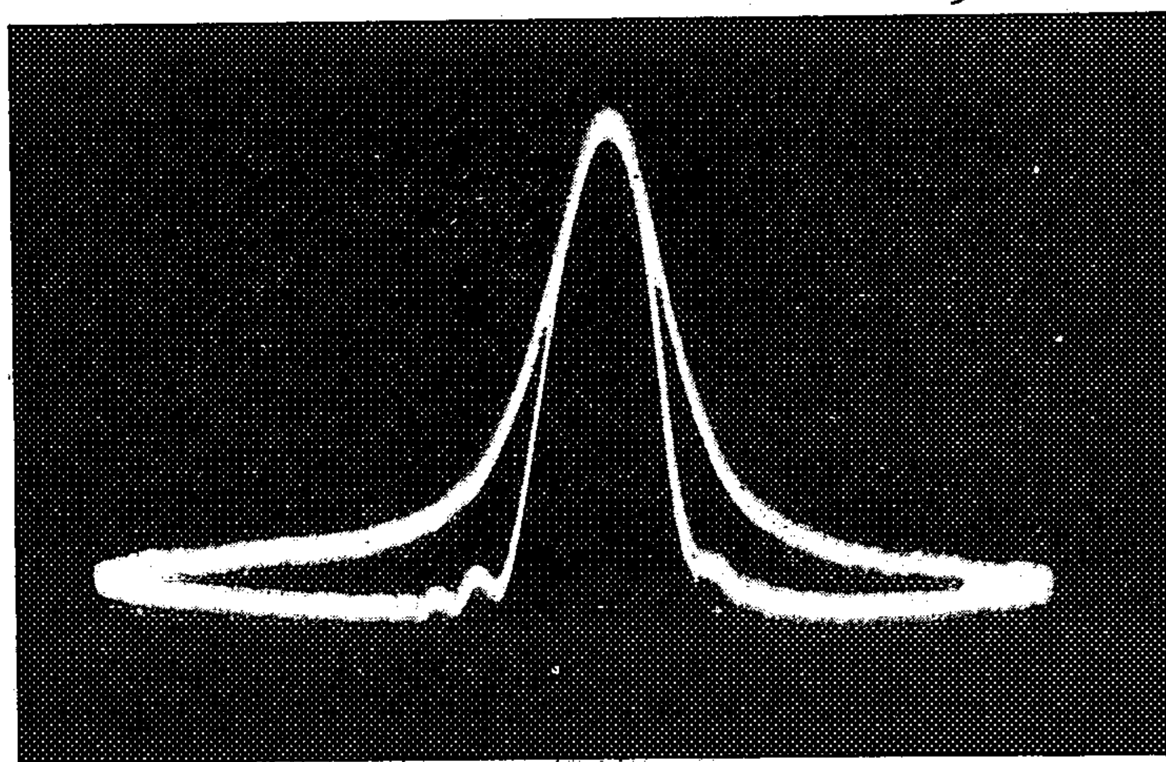


Photo 1. — Courbe de résonance du circuit résonnant à forte surtension. Excursion de fréquence, crête à crête : 25 kHz.

Réalisation du bobinage à fort coefficient de surtension. — Le coefficient de surtension Q d'un circuit LC accordé sur 30 MHz réalisé avec une self très petite (diamètre 3 mm, longueur 5 mm) est bas : il n'excède pas 50 quand cette self est branchée directement aux bornes d'un Qmètre.

On a pu l'augmenter suffisamment par réaction positive avec une lampe unique qui sert en même temps de détectrice pour mesurer la tension H.F.

induite dans la bobine. Nous avons choisi le montage de Gabillard ([4]) avec un circuit résonnant série qui peut être éloigné notablement de la sonde (0,4 m). La capacité du câble de liaison apporte une perturbation moins grande à ce circuit série qu'à un circuit parallèle.

Dans ce montage du type Clapp, nous réglons le taux de réaction d'une part, par variation de capacité (réglage gros), d'autre part, par ajustage de la tension plaque (réglage fin).

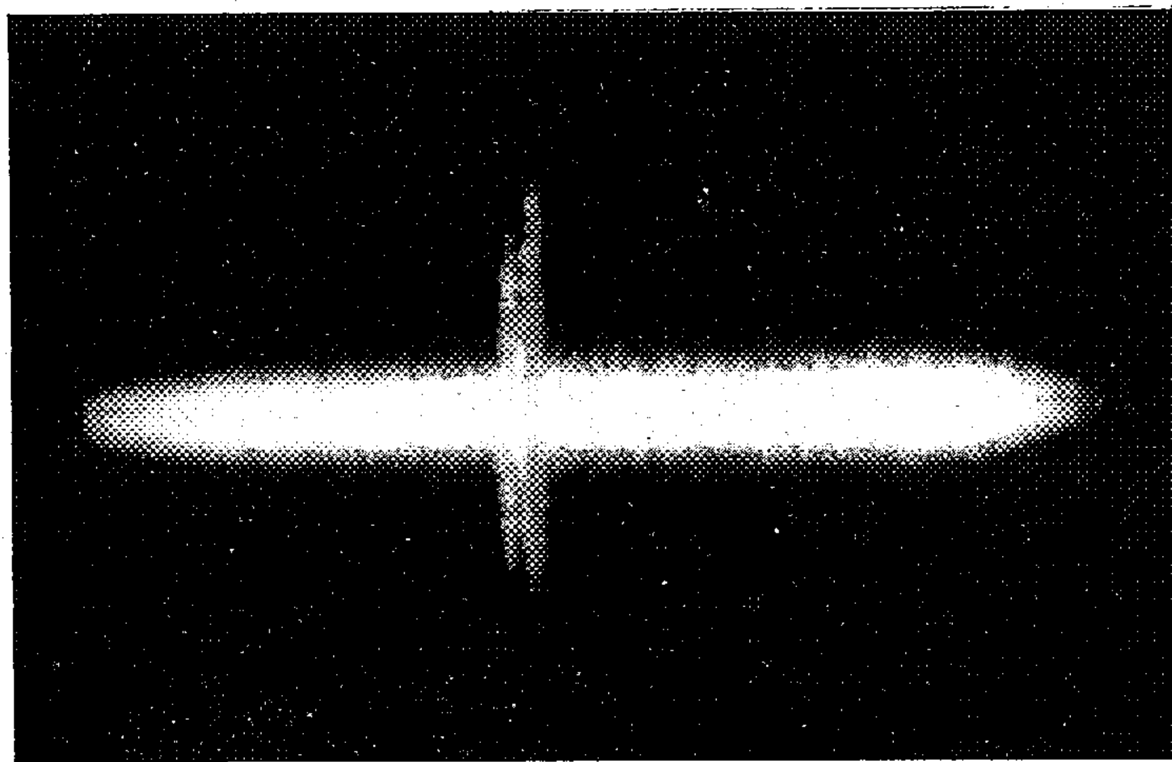


Photo 2. — Signal perçu au moment du passage du champ directeur par la valeur $f_0/2\pi\gamma$.

Nous nous sommes placés en général à environ 1 V en dessous de la limite d'accrochage. Nous avons mesuré la qualité Q du circuit dans ces conditions. Un signal modulé en fréquence à 50 Hz excite la résonance du circuit. Comme le système est aussi détecteur, on retrouve à la sortie, une tension B.F. dont la photographie n° 1 donne un relevé oscillographique. Le couplage est assez lâche pour qu'on atteigne la valeur réelle du coefficient Q.

Par contre, la précision est limitée vers les valeurs élevées de Q, par le rythme trop rapide du balayage car la constante de temps du circuit atteint 0,001 s pour $Q = 10\,000$. Nous sommes cependant sûrs que le facteur de qualité atteint 10 000. La stabilité en fréquence du circuit se révèle au moins égale à 10^{-5}.

Description de l'expérience. — Le circuit à Q élevé est faiblement couplé à un récepteur hétérodyne réglé sur la fréquence d'accord f_0 de ce circuit. La sortie de ce récepteur attaque un haut-parleur et l'entrée verticale d'un oscillographe.

Nous faisons décroître le champ directeur H_0. Lorsque la fréquence de résonance des protons $2\pi\gamma H_0$ devient suffisamment voisine de f_0 le circuit oscille et nous observons des battements de fréquence $2\pi\gamma H_0 - f_0$.

Le champ diminuant, la fréquence des battements diminue, puis lorsque $2\pi\gamma H_0 = f_0$, nous sommes au battement zéro qui se traduit par une crevasse sur l'enregistrement (photo 2). Puis la fréquence des battements croît à nouveau et ensuite le maser décroche. La plage d'accrochage est de l'ordre de 3 kHz.

Conclusion. — Nous avons réussi à faire fonctionner un maser en utilisant une circulation d'eau où la température de spin des protons a été rendue négative par une première résonance. Nous étudions actuellement les conditions d'accrochage et le niveau d'oscillation obtenus avec ce dispositif. Comme applications possibles, ce montage permet une mesure plus simple des fréquences de résonance, en supprimant le pointé du sommet de la courbe d'absorption, la stabilisation par résonance magnétique nucléaire des champs magnétiques en utilisant un signal d'erreur fourni par une détection de fréquence montée à la sortie du système; d'alimenter en H. F. un spectrographe à haute solution.

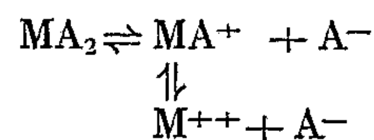
(1) H. Benoit, *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 3053.
(2) J. Combrisson, A. Honig et C. Townes, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 2451.
(3) K. V. Wladimirsky, *J. E. T. P.*, **33**, 1957, p. 532.
(4) R. Gabillard, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 705.

(Laboratoire d'Électronique et Radioélectricité, Fontenay-aux-Roses, B. P. n° 9.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude spectrophotométrique de l'ionisation d'un acétate de métal divalent.* Note de Mme **Ginette Watelle-Marion**, présentée par M. Eugène Darmois.

On montre la possibilité de déterminer, sans hypothèse préalable la dissociation ionique d'un acétate de métal divalent par des mesures d'absorption optique. La méthode, qui consiste à utiliser les intensités de deux bandes d'absorption, est appliquée à l'étude d'une solution aqueuse d'acétate de nickel. Les constantes d'équilibre sont $K_1 = 0,0225$ et $K_2 = 0,0435$.

On se propose d'étudier la dissociation partielle d'une molécule MA_2 suivant le schéma



$$MA_2 \rightleftharpoons MA^+ + A^- \\ \quad\quad \downarrow\uparrow \\ M^{++} + A^-$$

lorsque les trois particules MA_2, MA^+ et M^{++} absorbent à une même longueur d'onde. L'emploi de deux bandes d'absorption permet de mener à bien cette étude sans l'aide d'hypothèse concernant la dissociation.

Les mesures des densités optiques en fonction des molalités m, pour une épaisseur traversée x, donnent, pour les longueurs d'onde λ_1 et λ_2 les courbes

expérimentales

$$(1') \qquad E = \frac{\delta}{mx} = f(m).$$

En appelant α le coefficient d'ionisation de MA_2 et β celui de MA^+, on a d'autre part, pour chaque molalité un système de deux équations

$$(2) \qquad \begin{cases} E = (1-\alpha)\,\varepsilon + \alpha(1-\beta)\,\varepsilon^+ + \alpha\beta\varepsilon^{++}, \\ E' = (1-\alpha)\,\varepsilon' + \alpha(1-\beta)\,\varepsilon^{+\prime} + \alpha\beta\varepsilon^{++\prime}, \end{cases}$$

ε, ε^+ et ε^{++} sont les coefficients d'extinction relatifs respectivement à MA_2, MA^+ et M^{++} pour $\lambda = \lambda_1$. ε', $\varepsilon^{+\prime}$ et $\varepsilon^{++\prime}$ ces mêmes coefficients pour $\lambda = \lambda_2$.

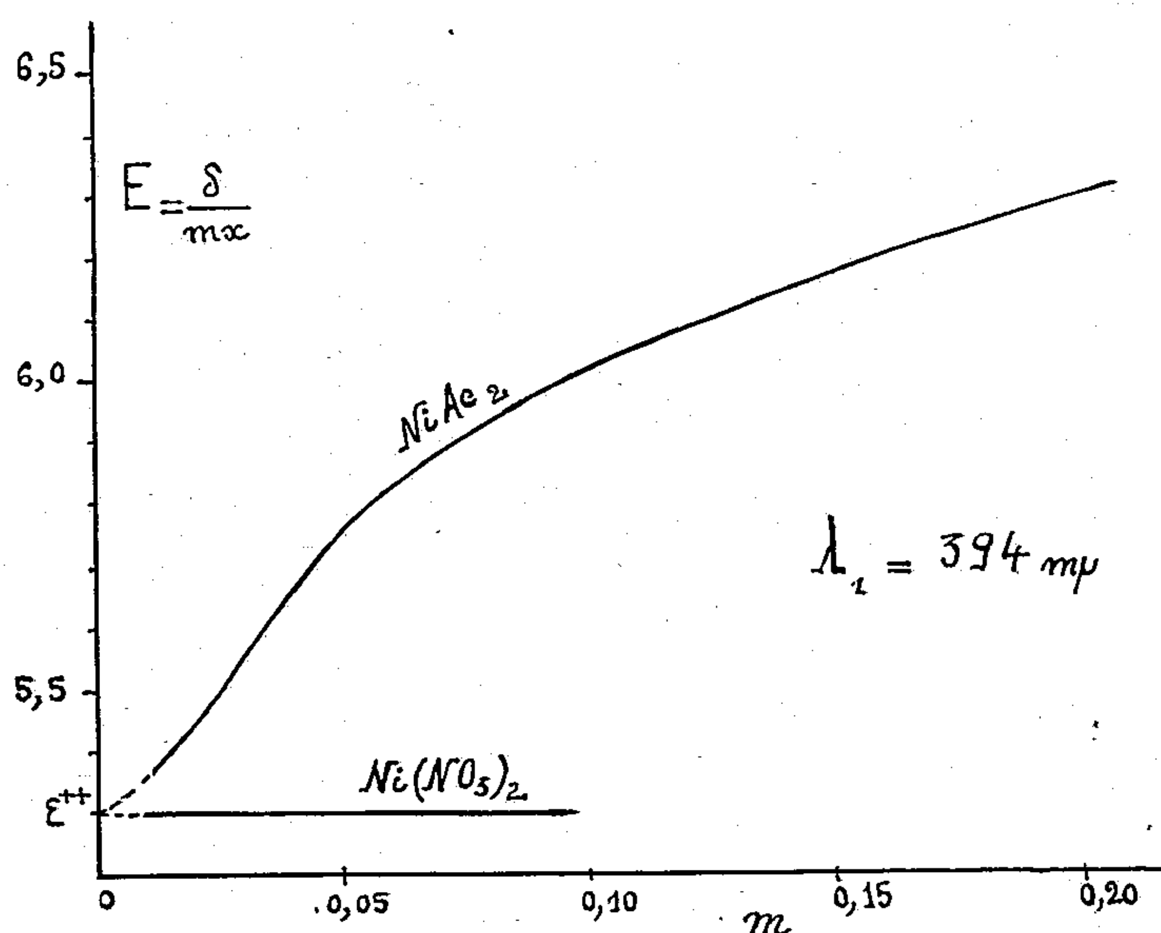


Fig. 1.

Le problème consiste, premièrement, à déterminer, à l'aide des courbes d'équation (1) les valeurs des coefficients d'extinction, deuxièmement, à résoudre pour chaque valeur de m, le système (2). Les constantes de dissociation K_1 et K_2 sont ensuite calculées à l'aide des valeurs α et β ainsi obtenues.

Cette méthode a été appliquée à l'étude de la dissociation d'une solution aqueuse d'acétate de nickel.

Dans cette solution l'ion Ni^{++} et ses complexes $NiAc^+$ et $NiAc_2$ présentent, entre 200 et 2 900 mμ, quatre bandes d'absorption dont les maxima sont situés à 394, 660, 718 et 1155 mμ. On choisit, pour l'étude envisagée $\lambda_1 = 394$ mμ et $\lambda_2 = 660$ mμ.

L'étude est faite à l'aide d'un spectrophotomètre enregistreur Leres pourvu d'un double monochromateur à prismes de quartz. Les cellules réceptrices sont pour l'ultraviolet et le visible une cellule à multiplicateur d'électrons et pour l'infrarouge une cellule photorésistante au sulfure de plomb. Les densités

optiques sont mesurées à 20° C. Le nickel est dosé gravimétriquement à l'état d'oxime. Les solutions sont additionnées d'acide acétique dans le but de supprimer l'hydrolyse.

Les courbes $E = f(m)$ données sur les figures I et II, permettent la détermination des six coefficients d'extinction.

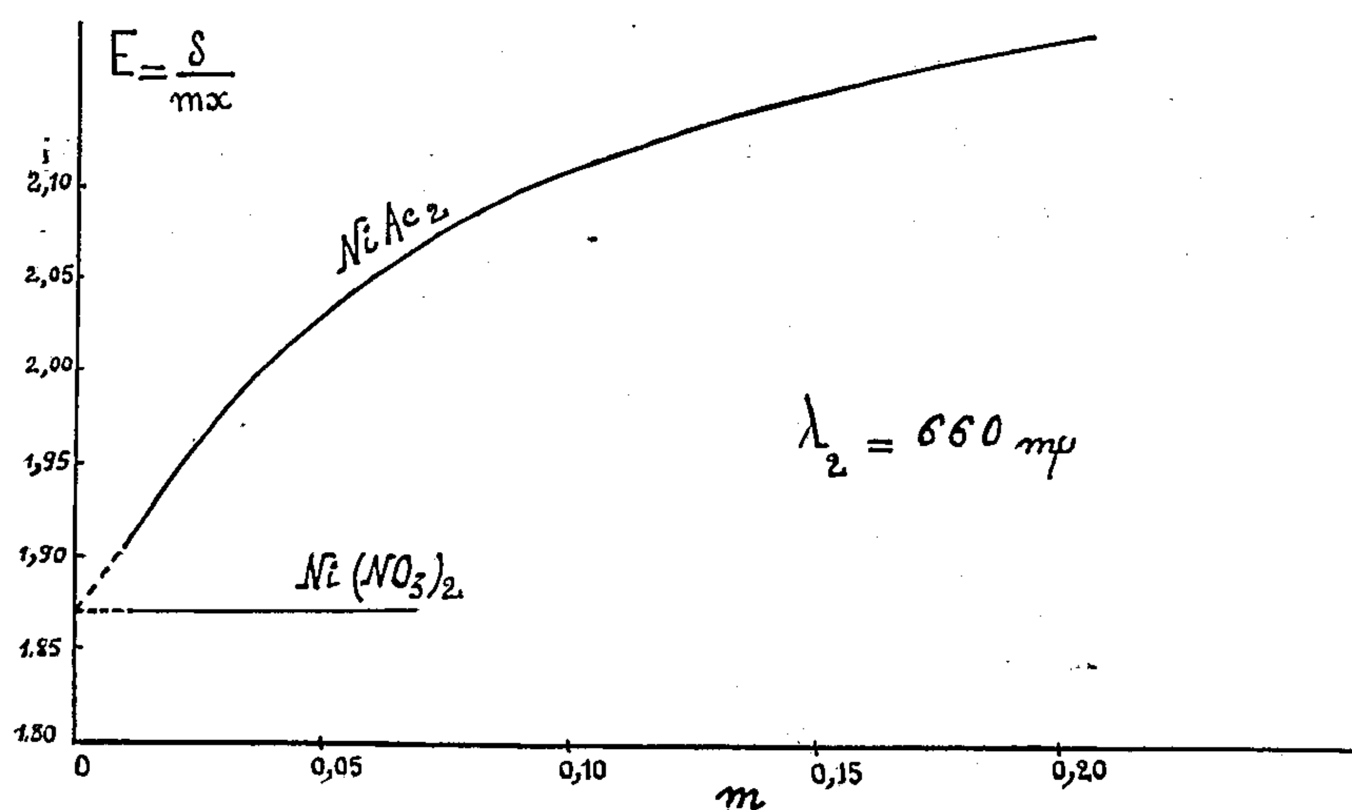


Fig. 2.

L'extrapolation de ces courbes pour $m = 0$ donne les valeurs $\varepsilon^{++} = 5{,}30$ et $\varepsilon^{++\prime} = 1{,}87$, valeurs confirmées par l'étude du nitrate et du sulfate de nickel en solution diluée.

On peut représenter la relation expérimentale entre E et m par l'expression $E^2/(E - 5{,}30) = (2{,}5/m) + 25{,}5$ pour la courbe I, et $E^2/\sqrt{E - 1{,}87} = (0{,}12/m) + 7{,}87$ pour la courbe II. L'extrapolation pour $m = \infty$ fournit les valeurs $\varepsilon = 7{,}5$ et $\varepsilon' = 2{,}49$.

Les coefficients d'extinction relatifs aux complexes $NiAc^+$ pour λ_1 et λ_2 restent à déterminer.

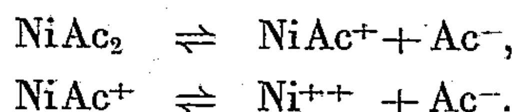
En écrivant que la dérivée de la constante d'équilibre est nulle (on fait l'hypothèse provisoire $\alpha = 1$) et en tirant β de (2), on obtient l'expression de la pente des courbes $E = f(m)$ en fonction de ε^+. La mesure expérimentale de dE/dm permet la résolution de cette équation du second degré en ε^+.

Les valeurs ε^+ et $\varepsilon^{+\prime}$ retenues (4,2 et 1,74) sont celles fournies par l'extrapolation à l'origine des courbes $\varepsilon^+ = f(m)$ et $\varepsilon^{+\prime} = f(m)$. Cette extrapolation élimine l'hypothèse précédente.

La résolution du système (2) est alors possible et donne, pour chaque valeur de m les valeurs des coefficients α et β.

La validité de ces coefficients est contrôlée par l'application de la loi d'action

des masses aux équations stœchiométriques :



$$NiAc_2 \rightleftharpoons NiAc^+ + Ac^-,$$
$$NiAc^+ \rightleftharpoons Ni^{++} + Ac^-.$$

Le calcul des constantes d'équilibre :

$$K_1 = \frac{m\alpha^2(1-\beta^2)}{1-\alpha} f_-^2 \qquad \text{et} \qquad K_2 = \frac{m\alpha\beta(1+\beta)}{1-\beta} f_{++},$$

(f_-, coefficient d'activité de $NiAc^+$ et Ac^- supposés égaux ; f_{++}, coefficient d'activité de Ni^{++}) est fait en utilisant la seconde approximation de Debye-Huckel ($r_{NiAc^+} = 2$ Å et $r_{Ni^{++}} = 0,7$ Å).

Le tableau suivant montre la constance des valeurs trouvées :

m	0,01	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10	0,15	0,20
α	0,920	0,840	0,737	0,664	0,613	0,582	0,510	0,470
β	0,840	0,783	0,730	0,704	0,692	0,673	0,664	0,655
% Ni^{++}	77,3	65,8	54	46,7	42,4	39,1	33,8	30,8
% $NiAc^+$	14,7	18,2	19,9	19	19	19	17	16,2
% $NiAc_2$	8	16	26,3	33,6	38,7	41,8	49	53
$10^2.K_1$	2,23	2,23	2,26	2,18	2,11	2,22	2,14	2,07
$10^2.K_2$	4,34	4,31	4,25	4,24	4,28	4,13	4,16	4,17

Les valeurs de K_1 et K_2 retenues sont fournies par l'extrapolation à l'origine. On trouve $K_1 = 0,0225$ et $K_2 = 0,0435$.

Cette étude montre la présence en quantité appréciable de l'ion Ni^{++} dans les solutions aqueuses d'acétate de nickel même moyennement concentrées (*voir* tableau).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur une augmentation de masse des charbons en cours de dessiccation à chaud.* Note (*) de Mlle **Paulette Berthier** et M. **Clément Courty**, présentée par M. Pierre Chevenard.

Des charbons de diverses origines, préalablement humidifiés en atmosphère à degré hygrométrique 90 à la température ordinaire, puis desséchés par chauffage, donnent, à la thermobalance Chevenard, un diagramme régulier de perte de masse, avec une remontée finale avant la combustion, quand ils contiennent encore des goudrons.

Dans deux précédentes Notes [1], [2], nous avions étudié l'allure de la dessiccation de divers charbons, préalablement humidifiés au degré hygrométrique 90, par chauffage et pesée continue à la thermobalance Chevenard à température constante (110° C), puis à température asymptotiquement croissante, la température finale variant entre 60 et 300° C. Dans ce dernier cas, où seul avait été étudié le charbon de coques de noix de coco activé à la vapeur d'eau et au gaz carbonique, les diagrammes avaient atteint

un palier pour les températures finales de 60, 85, 105° C, mais, au-delà de 126° C, le palier n'existait plus, on avait simplement une décroissance très lente de la masse, attribuable, soit à une continuation de la dessiccation, soit à une combustion lente, soit même aux deux.

Le présent travail est relatif d'abord au même chauffage à montée de température asymptotique, mais sur des charbons différents (charbon de sucre, charbon de coques de noix de coco non activé).

Le charbon de sucre qui, à température constante de 110° C donnait un palier de dessiccation donne, en montée asymptotique de température de 1 à 2 degrés/mn, non plus un palier mais une légère remontée de la courbe de masse qui a lieu, en moyenne, au bout de 70 mn de chauffage lorsque la température atteint 125°. Lorsque cette remontée commence il est parti 10,64 % d'eau (la presque totalité) et elle accuse un accroissement de masse de 2,3 % par rapport au charbon sec au moment où le charbon entre en combustion vive, soit un peu en dessous de 300° dans nos conditions expérimentales.

Les charbons de coques de noix de coco activés n'ayant pas donné ce phénomène, nous l'avons étudié sur des charbons de même origine mais non activés. Il a fallu atteindre 143° C au bout de 2 h 22 mn de chauffe pour constater une perte de poids de 9,86 % et, également, une remontée de masse qui a dépassé 2 % de celle du charbon sec un peu au-delà de 172° C et sans qu'il y ait, naturellement, inflammation.

Nous avons alors recommencé nos expériences avec une montée linéaire de température du four (et non plus asymptotique) de 3 à 4 degrés/mn. Le chauffage est plus brutal. Le charbon de sucre avait, au bout de 48 mn, atteint la température de 150° C, perdu 11,34 % d'eau et la remontée de masse accusait un maximum de 1,17 % vers 307°, suivie d'une décroissance et, brusquement, à 350°, le charbon brûlait.

Le charbon de coques de noix de coco non activé atteignait la température de 145° au bout de 40 mn accusant une perte de poids de 9,1 %, avec une remontée de masse de 0,8 % seulement à 210°, car il brûlait brusquement à cette température, alors qu'un échantillon de même nature mais activé, atteignait le palier au bout de 40 m à 146° C avec une perte de poids de 45,8 % sans remontée et, vers 300°, la combustion devenait vive.

Un échantillon provenant de bois blanc, légèrement activé, atteignait la température de 119° au bout de 30 mn de chauffage accusant une perte de poids de 12,11 % suivie d'une remontée de masse de 0,6 % au maximum vers 320° C.

Une dernière série d'expériences, enfin, a porté sur le charbon de sucre dans un autre ordre d'idées. Deux échantillons qui avaient d'abord perdu 10,64 et 11,3 % d'eau par chauffage, puis avaient subi une remontée de 0,55 et 0,98 % en masse ont été humidifiés à nouveau puis desséchés;

cette fois ils ont perdu 13,82 et 13,21 % d'eau sans la moindre remontée de masse. Une troisième humidification suivie de dessiccation donnant 15,19 et 13,39 % d'eau n'a pas manifesté non plus la moindre remontée de masse. Comme ces traitements successifs avaient, on le voit, activé ces échantillons de charbon de sucre et que, maintenant, ils ne présentent plus le phénomène de la remontée, se comportant donc comme le charbon de coques de noix de coco activé à l'égard du non-activé, nous pensons pouvoir conclure que ce phénomène de remontée est imputable à la présence des goudrons dans les pores du charbon, de sorte que, finalement, l'absence du phénomène est une preuve de bonne activation d'un charbon.

Il convient d'ajouter que cette augmentation de masse par chauffage avait déjà été signalée vers 105° par d'autres auteurs sur des charbons de bois ordinaires, mais qu'à cette même température le charbon de noix de coco activé et séché accusait au contraire une diminution de poids comme l'un de nous l'a montré (3), ces observations avaient été faites au bout de plusieurs semaines !

(*) Séance du 23 juin 1958.
(1) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 529.
(2) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1851.
(3) *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 1385.

(*Faculté des Sciences de Lyon, Chimie physique.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude quantitative de l'hétérogénéité dendritique dans les alliages de fer.* Note (*) de MM. **Christian de Beaulieu** et **Jean Philibert**, présentée par M. Georges Chaudron.

La variation de concentration entre axes dendritiques et espaces interdendritiques, observable par autoradiographie, peut-être précisée quantitativement par des analyses ponctuelles au microanalyseur de Castaing. On peut alors étalonner les microphotométries des autoradiographies. En présence de carbone, les éléments se classent dans l'ordre d'hétérogénéité croissante : Mn, Cr, Mo, As.

Dans une Note récente, C. de Beaulieu et A. Kohn (1) ont montré qualitativement par autoradiographie que la ségrégation dendritique des éléments d'addition X est beaucoup plus intense dans le cas des alliages ternaires Fe-C-X que dans celui des binaires Fe-X. A la suite de cette étude, nous avons effectué, d'une part, des analyses ponctuelles de ces mêmes alliages au moyen du microanalyseur à sonde électronique de Castaing (2) et, d'autre part, des mesures microphotométriques des clichés autoradiographiques correspondants en vue d'un étalonnage : densité optique en fonction de la concentration.

Les analyses des alliages étudiés sont portées dans le tableau. Nous rappelons que ceux-ci sont élaborés sous vide en lingot de 1 kg et solidifiés avec une vitesse de refroidissement d'environ 4°, C/mn.

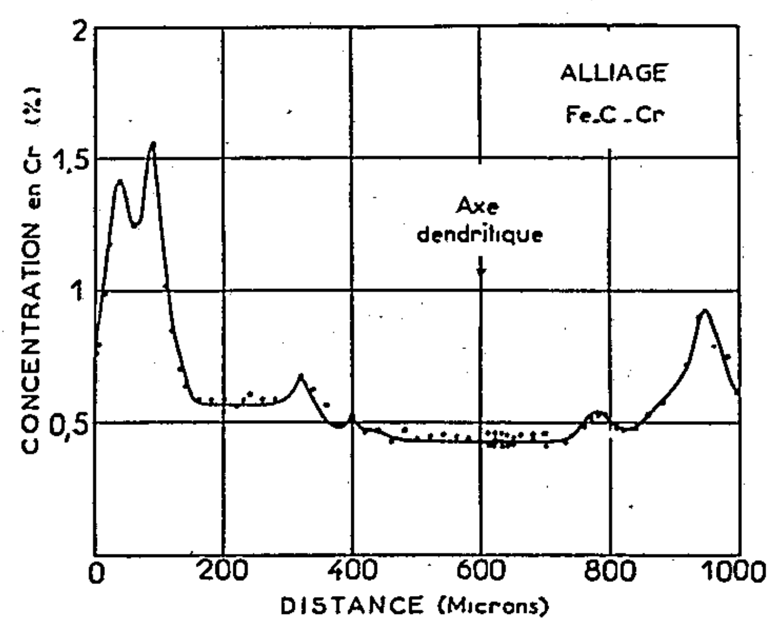


Fig. 1.

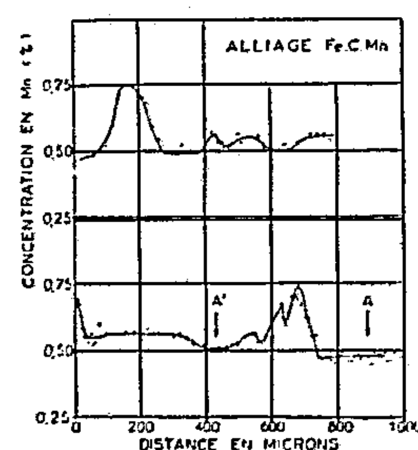


Fig. 2.

Les analyses ponctuelles ont été faites le long de directions perpendiculaires aux axes dendritiques; ceux-ci sont repérés grâce aux autoradiographies et, si possible, micrographiquement. Les figures 1 à 4 présentent les courbes concentration-distance ainsi obtenues. Sur la figure 3, nous

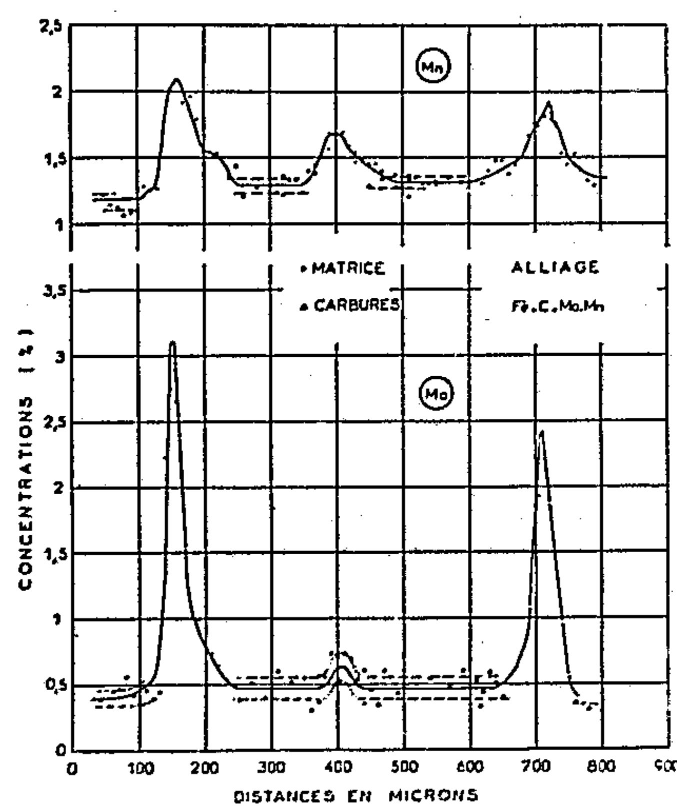


Fig. 3.

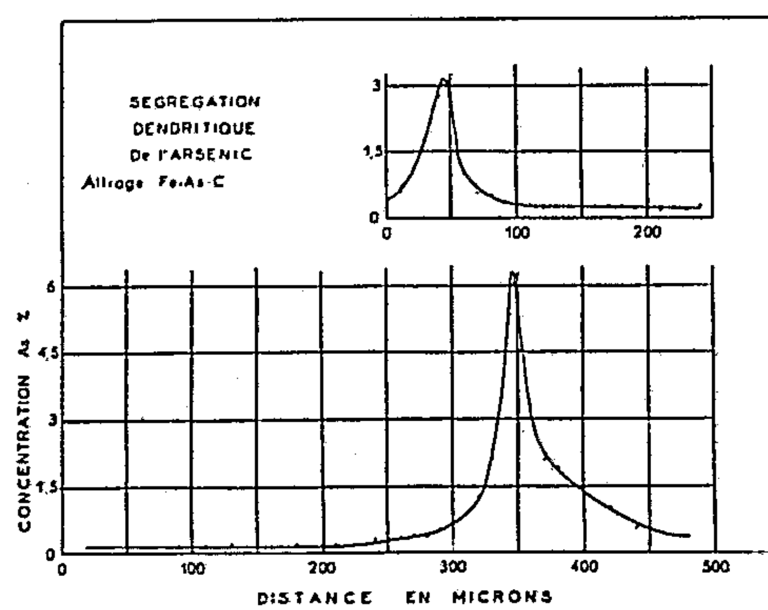


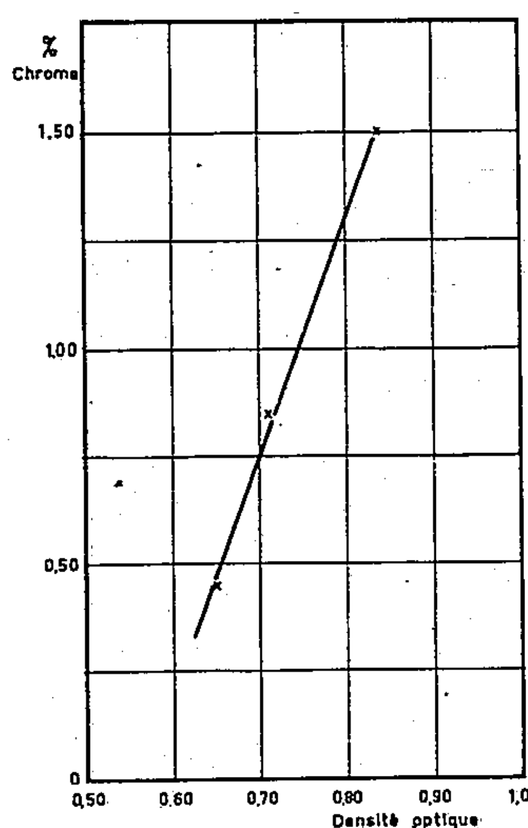
Fig. 4.

avons distingué des points relatifs à des carbures et à la matrice ferritique : en effet, au cours du refroidissement de l'alliage C, de la cémentite a précipité dans les régions les moins alliées.

Dans tous les cas examinés, les courbes présentent un plateau de concentration constante à la traversée de l'axe dendritique et remontent de part et d'autre vers des pics plus ou moins accentués qui correspondent aux

espaces interdendritiques. Notons que les courbes de la figure 2 correspondent à la traversée de deux axes dendritiques voisins. Le tableau précise ces résultats en donnant :

1° Le rapport C_M/C_m de la concentration maximum en élément d'addition dans le pic interdendritique à la concentration minimum dans l'axe dendritique adjacent (il s'agit dans tous les cas des valeurs les plus élevées que nous avons trouvées dans chaque alliage);



Etalonnage photométrique de l'autoradiographie du Fe-C-Cr

Fig. 5.

2° Le gradient maximum de concentration dc/dx le long du pic exprimé en pour-cent par micron. Ce tableau appelle quelques remarques :

Alliages.	Analyses. C.	Mn.	Cr.	Mo.	As.	Élément analysé.	$\frac{C_M}{C_m}$	$\frac{dc}{dx}$
D.........	0,32	–	–	–	0,29	As	42	40.10^{-2}
C₁.........	0,36	1,30	–	0,50	–	Mo	6,8	17,5 »
A.........	0,47	–	0,50	–	–	Cr	4	3 »
C.........	0,36	1,30	–	0,50	–	Mn	1,6	3 »
B.........	0,62	0,51	–	–	–	Mn	1,6	0,5 »
E.........	$<0,005$	–	–	–	0,15	As	1,3	0,05 »

Les éléments y ont été classés par ordre d'hétérogénéité décroissante. L'arsenic dans l'alliage Fe-C-As ségrège de façon 30 fois plus intense que dans l'alliage Fe-As; on retrouve le rôle fondamental joué par le carbone. En outre, si dans les alliages Fe-C-Mo-Mn et Fe-C-Mn, le manganèse ségrège avec le même rapport C_M/C_m, l'aspect des courbes y est très différent, les pics étant plus aigus dans l'alliage quaternaire.

Nos courbes d'analyse ponctuelle sont limitées à la traversée d'une ou deux dendrites, car des analyses plus étendues réclameraient un temps considérable. Par contre, la microphotométrie permet d'explorer rapidement la surface de l'échantillon tout entier. En mesurant les densités optiques en des zones très exactement repérées des clichés autoradiographiques, zones correspondant aux points de l'échantillon qui avaient été examinés au microanalyseur, nous avons obtenu une courbe d'étalonnage : densité optique en fonction de la concentration en élément d'addition.

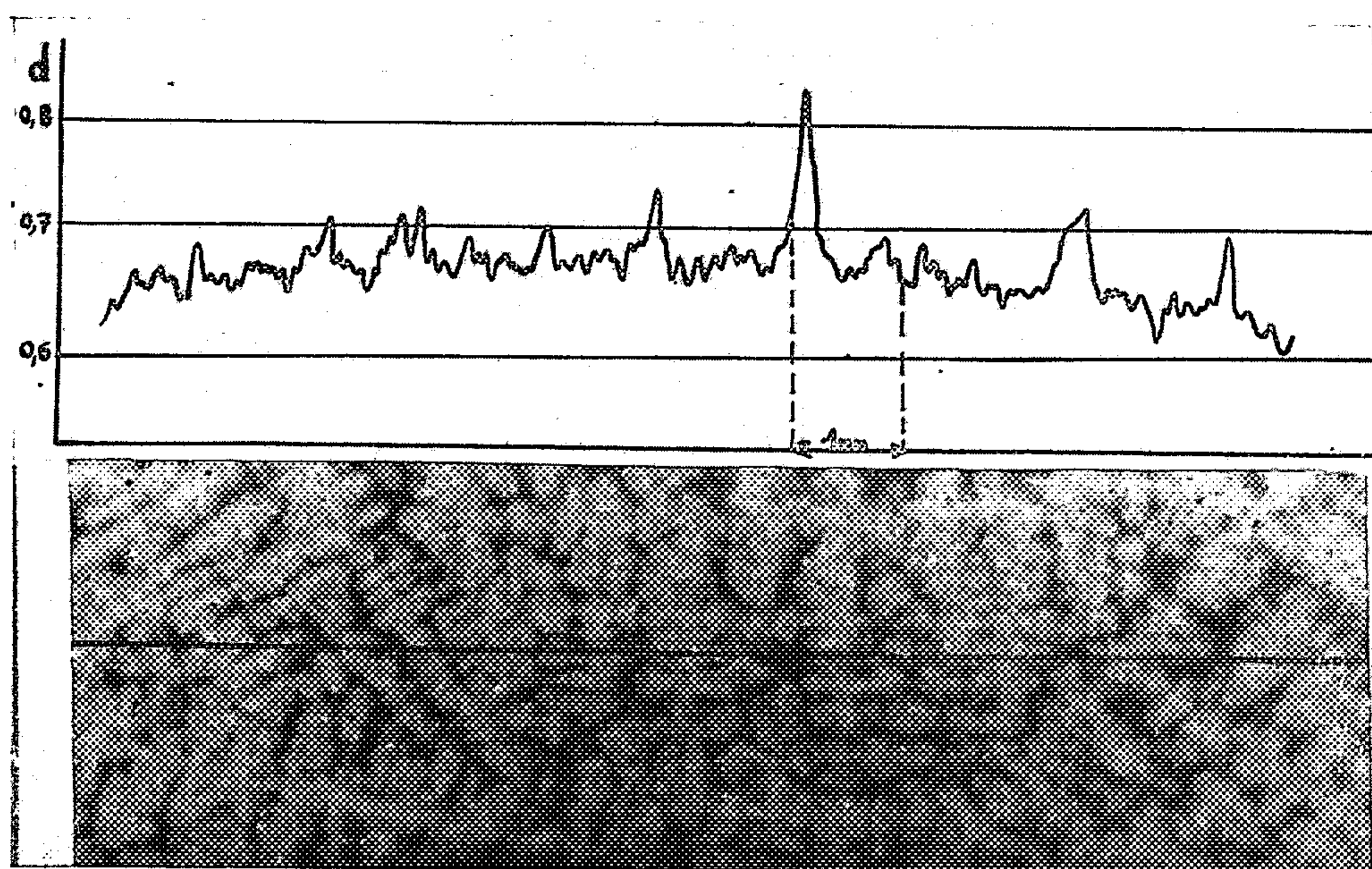


Fig. 6.

A titre d'exemple nous présentons (*fig.* 5) la courbe d'étalonnage relative à l'alliage A (Fe-C-Cr). Il est alors possible d'établir la répartition du chrome dans tout l'échantillon. Sur la figure 6, nous avons porté en regard l'image autoradiographique et l'enregistrement microphotométrique effectué le long de la direction indiquée [3].

(*) Séance du 9 juin 1958.

(1) C. de Beaulieu et A. Kohn, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1244.

(2) R. Castaing, *Thèse*, 1951, publication O. N. E. R. A., n° 55.

(3) L'application de cette méthode exige certaines précautions, sur lesquelles nous ne pouvons pas nous étendre ici.

(*Institut de Recherches de la Sidérurgie, Saint-Germain-en-Laye.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur les conditions de régénération de cristaux uniques d'uranium α, contenant des traces d'impuretés, après un séjour de quelques heures en phase* β. Note (*) de MM. **Gérard Donze** et **René Faivre**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs ont retrouvé, dans le cas de l'uranium, le phénomène de régénération par conservation de germes qu'ils avaient déjà mis en évidence dans le cas du fer (1). Grâce à l'anisotropie de dilatation de l'uranium α, ce phénomène se manifeste de façon très nette sur les courbes d'analyse thermodilatométrique.

Le métal que nous avons utilisé est de l'uranium d'origine américaine, fourni par le Commissariat à l'Énergie Atomique, dont les résultats d'analyse (exprimés en parties par million) sont les suivants : Al, 5; Cu, 1; Fe, 2; Mg, 1; Na, 10; Si, 20; C, 37; O, 6; N, 10.

Nous avons préparé des cristaux uniques d'uranium 3 par la méthode de changement de phase (2), (3). Leurs transformations sont étudiées à l'aide d'un dilatomètre Chèvenard à enregistrement photographique dans lequel l'échantillon est maintenu sous un vide de l'ordre de 10^{-5} mm de mercure. L'orientation des cristaux d'uranium α est déterminée avant et après la double transformation $\alpha \to \beta \to \alpha$ par la méthode de Laue en retour. Nous avons déterminé le domaine de maintien de la régénération (1), pour l'uranium de départ, puis pour ce même métal traité à 600° C dans l'acétylène sous une pression d'une atmosphère. Ce traitement est effectué sur les cristaux uniques d'uranium α. On a soin de traverser rapidement le domaine de stabilité de l'hydrure d'uranium [250 à 400° C environ (4), (5)] tant au chauffage qu'au refroidissement.

La durée du maintien en atmosphère d'acétylène est de 1 h; l'éprouvette est ensuite soumise à un recuit sous vide d'un jour à 650° C. Ce traitement a été répété à plusieurs reprises dans le but d'obtenir des teneurs en carbone croissantes. Avant d'étudier les éprouvettes obtenues, nous éliminons la couche superficielle de carbure d'uranium par électrolyse. Le tableau I ci-après établit une relation très nette entre la teneur en carbone du métal et l'étendue de son domaine de régénération. La teneur en hydrogène ne dépasse pas 0,6 partie par million.

TABLEAU I.

Échantillon.	Uranium initial.	Après un traitement (acétylène).	Après deux traitements.	Après trois traitements.
Teneur (parties par million) en carbone.	37	60	130	150
Domaine de régénération (°C)..........	2	6	10	14
Points expérimentaux sur la figure 1		□	○	△

Sur le graphique de la figure 1, nous avons porté en abscisses les températures de transformation au refroidissement et en ordonnées le logarithme népérien de la vitesse de transformation pour les trois éprouvettes figurant au tableau I et pour différents degrés de surchauffe en phase β. Les points représentatifs d'éprouvettes régénérées se placent sur une droite d'équa-

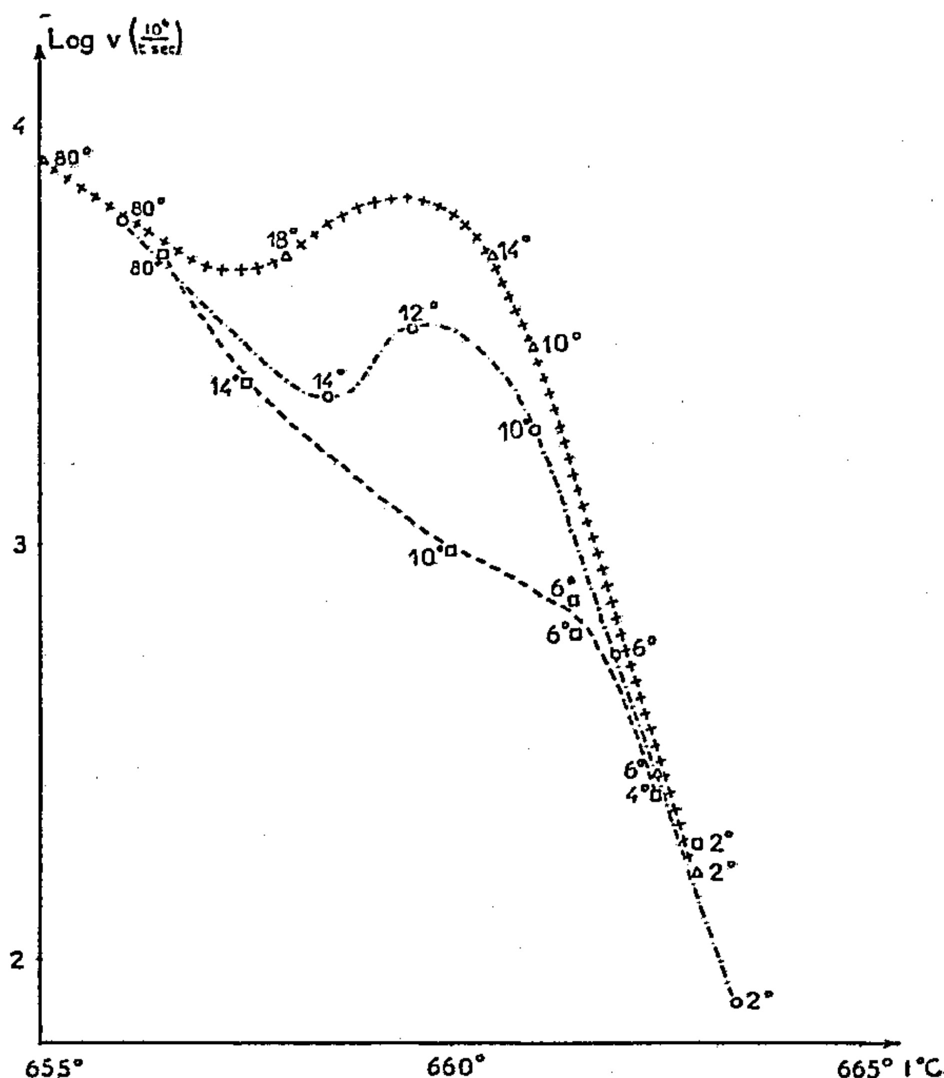


Fig. 1. — Influence de la teneur en carbone et du degré de surchauffe en phase β, sur la température et la vitesse de transformation β → α de l'uranium.
□ 60 parties par million de carbone; ○ 130 parties par million; △ 150 parties par million.
Le degré de surchauffe est indiqué à côté de chaque point expérimental (vitesse de refroidissement 4°C/h).

tion $\text{Log}\, v = 0{,}57\, t + 380$, alors que ceux qui correspondent à des éprouvettes morcelées, par une surchauffe de 80° C, se placent très au-dessous du prolongement de cette droite; ce fait montre qu'à une même température, la vitesse de croissance des cristaux d'uranium α à partir de germes préexistants serait très supérieure à celle de cristaux formés par germination spontanée.

Grâce à l'anisotropie de dilatation de l'uranium α ([6]) les courbes d'analyse thermodilatométrique différentielle (*fig.* 2) mettent en évidence de façon très nette le phénomène de régénération. Cette méthode, beaucoup moins sensible aux faibles désorientations que la méthode de Laue, permet de suivre le phénomène pour des surchauffes plus grandes et de montrer que lorsque le degré de surchauffe croît, on passe insensiblement du cristal parfaitement régénéré à l'agrégat polycristallin.

La figure 2 met en évidence une très grande différence d'hystérésis de

transformation pour un cristal régénéré (2 A) et pour un cristal morcelé (2B). Les expériences représentées à la figure 1 permettent de mesurer, de façon beaucoup plus précise, cet hystérésis qui varie de 9° C (de 8 à 17° C).

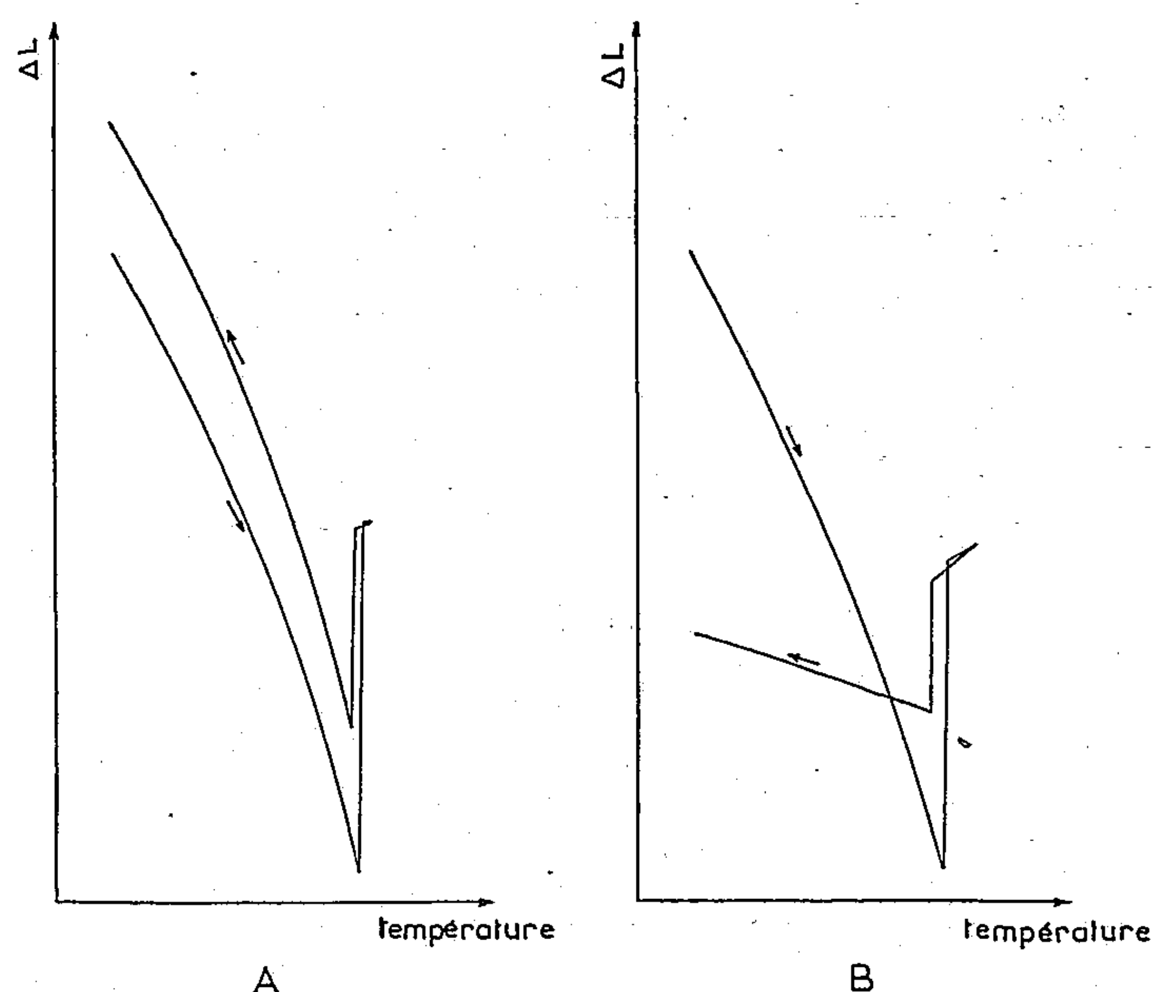


Fig. 2. — Courbes d'analyse thermodilatométrique différentielle effectuées sur le même cristal d'uranium α :
A, régénéré après une surchauffe de 10° C;
B, morcelé après une surchauffe de 80° C.

Dans le cas du fer (1) nous avions observé une variation d'hystérésis de 1° C seulement.

(*) Séance du 23 juin 1958.

(1) DONZE et FAIVRE, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2277.
(2) CAHN, *Acta Metallurgica*, 1, 1953, p. 176.
(3) LEHR, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1043.
(4) NEWTON, *M. P. Ames Report C. C.*-695, 1943.
(5) MAC WOOD et ALTMAN, *U. C. R. L. Report R. L.* 4.7.600, 1944.
(6) LEHR et LANGERON, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1130.

(*Laboratoire de Physique de l'État métallique, Faculté des Sciences et E. N. S. de la Métallurgie et de l'industrie des Mines, Nancy.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Surstructure dans un alliage* Ti-Al 15 %. Note (*) de MM. **Adrien Saulnier** et **Maurice Croutzeilles**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'examen en micrographie et microdiffraction électroniques sur coupes minces, d'un alliage Ti-Al 15 % met en évidence l'existence d'une phase hexagonale compacte ordonnée, de paramètres $a = 5{,}77$ Å et $c = 4{,}65$ Å, qui est une surstructure de type Mg_3Cd de la solution solide α. Cette phase se présente en plaquettes submicroscopiques, parallèles aux faces $\{10\bar{1}0\}$ de la solution solide.

Différents chercheurs ([1]) à ([4]) ont récemment conclu à l'existence de composés intermétalliques dans le domaine du diagramme d'équilibre des alliages de titane et d'aluminium qui s'étend entre 0 et 26 % d'aluminium en poids et qu'on admettait jusqu'à présent être celui de la solution solide α homogène.

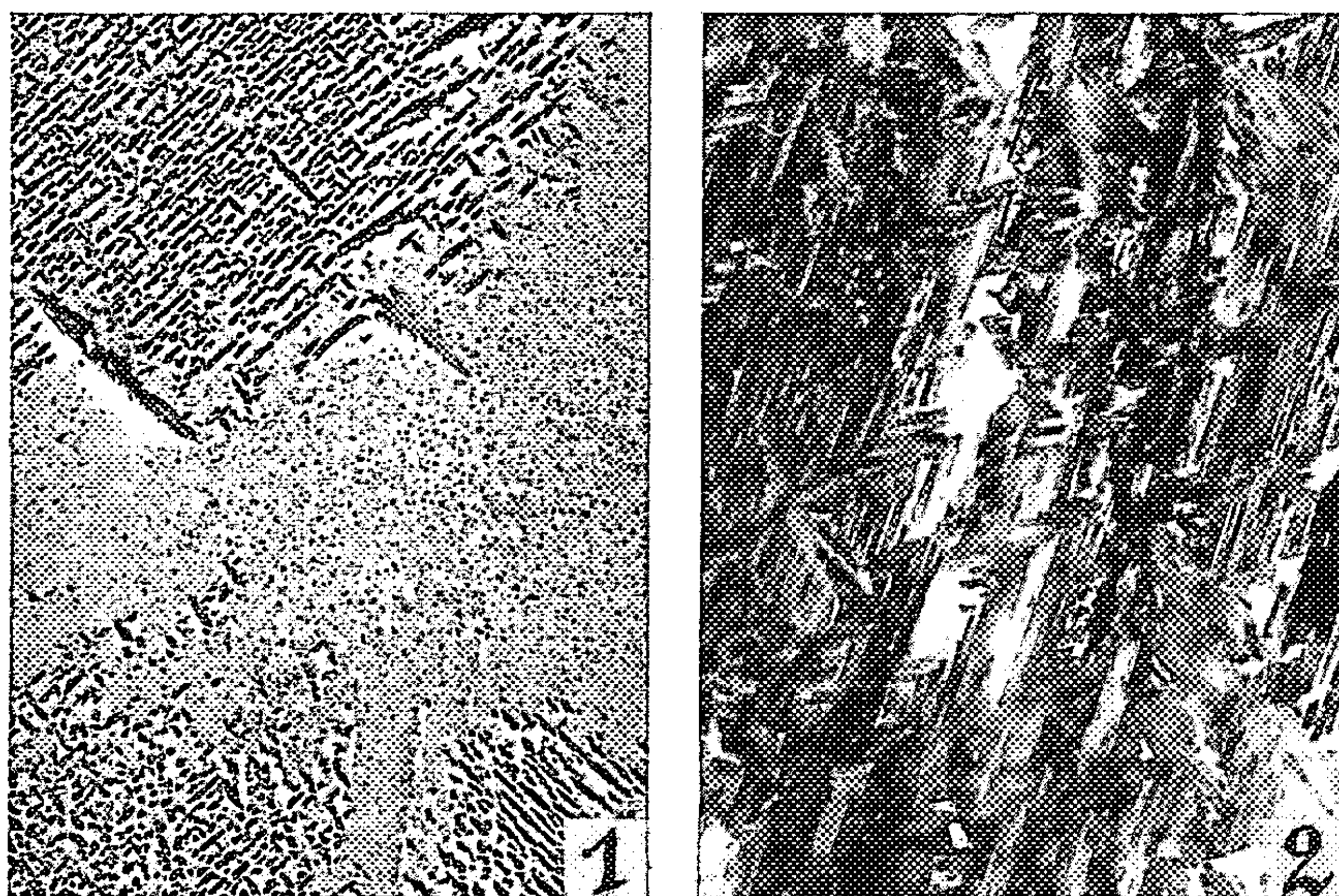


Fig. 1. — 1 h à 1000°C, refroidissement lent. Réplique de carbone (G × 6 000).
Fig. 2. — 2 h à 900°C, trempe à l'eau. Micrographie directe (G × 60 000).

Nous avons obtenu, par micrographie électronique et microdiffraction des électrons, l'évidence de l'un de ces composés dans un alliage Ti-Al 15 %, réalisé à partir de titane de pureté commerciale, forgé et traité thermiquement. La technique expérimentale utilisée est celle de l'amincissement des échantillons métalliques que nous avons décrite dans une Note précédente ([5]). La phase hors solution apparaît sur les micrographies électroniques réalisées à partir de répliques (*fig.* 1) ou de coupes minces (*fig.* 2), en plaquettes orientées par

rapport à la solution solide et dont les dimensions varient selon le traitement thermique. Les diagrammes de diffraction des électrons (*fig.* 3 à 6) constituent autant de coupes planes du réseau réciproque de cette phase. Celui de

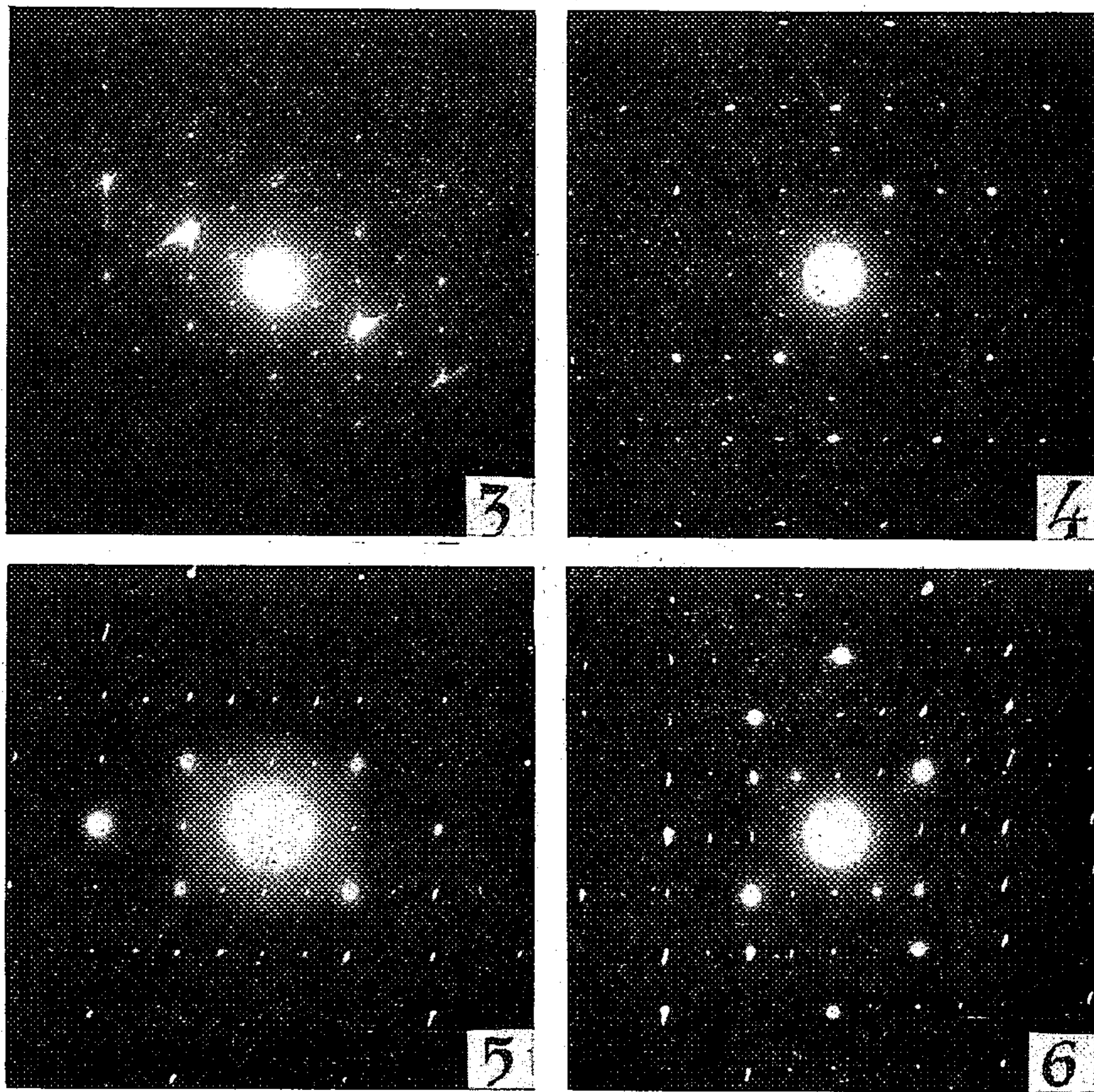


Fig. 3. — Diffraction de la plage représentée sur la figure 2. Coupe $|0001|$.
Remarquer les droites de diffusion.

Fig. 4. — Coupe $|1\bar{1}00|$, perpendiculaire à la précédente. L'intersection des deux coupes représentées par les figures 3 et 4, est située suivant l'axe horizontal des clichés (axe $[11\bar{2}0]$).

Fig. 5. — Coupe $|\bar{1}\bar{2}31|$.

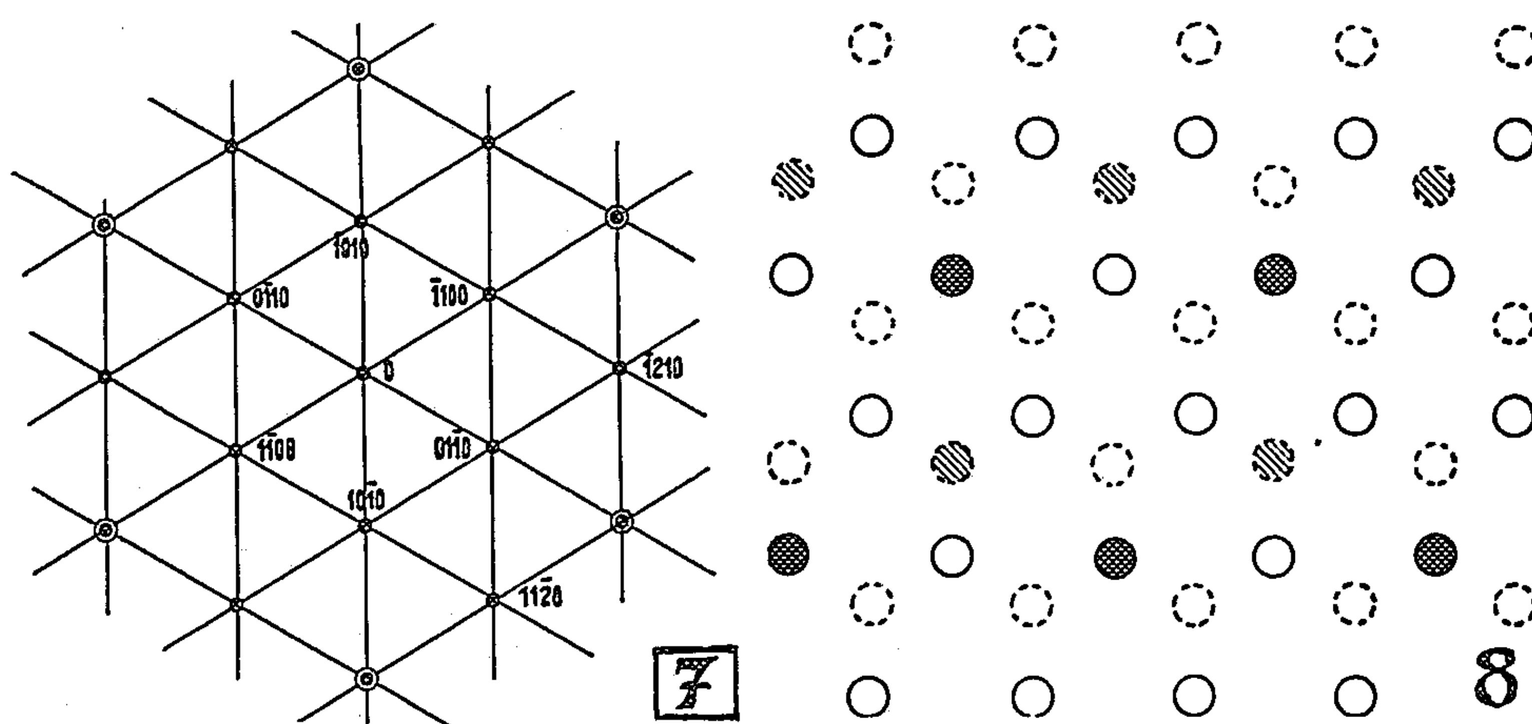
Fig. 6. — Coupe $|\bar{1}\bar{3}41|$.

la figure 3 est une coupe $|0001|$ et celui de la figure 4 une coupe $|\bar{1}100|$ perpendiculaire à la précédente. Ces deux coupes ont en commum leur axe horizontal $[11\bar{2}0]$. Une série progressive de coupes d'axe $[10\bar{1}1]$ qui s'indicent respectivement $|\bar{1}\bar{2}31|$, $|\bar{1}\bar{3}41|$ et $|\bar{1}\bar{4}51|$ ont été enregistrées. Les deux premières sont reproduites sur les figures 5 et 6.

Le réseau réciproque ainsi déterminé est constitué par un réseau hexagonal de points auquel se superpose un réseau de droites dirigées suivant les côtés de

l'hexagone de base. Le plan de base de ce réseau réciproque est reproduit sur la figure 7.

Le réseau hexagonal de points correspond à un réseau réel hexagonal compact, de paramètres $a = 5{,}77$ Å et $c = 4{,}65$ Å, c'est-à-dire à un réseau dont l'axe a est le double de celui du titane α(2, 95 Å) et l'axe c le même que celui du titane α(4,68 Å). On est ainsi en présence d'une surstructure de type Mg^3Cd (Do 19), représentée sur la figure 8. C'est la phase α_2 de Anderko, Sagel et Zwicker (³).



7- Réseau réciproque (plan de base)
◎ Noeuds du réseau réciproque de la phase α
● Noeuds du réseau réciproque de la phase α 2
— Droites de diffusion

8- Cristal réel
Ti Al
○ ● Atomes dans les plans de cote paire
◌ ◍ Atomes dans les plans de cote impaire

Le réseau de droites réciproques correspond à des systèmes de plaquettes réelles, minces et parallèles aux plans $\{10\bar{1}0\}$ du réseau réel. Le diagramme de diffraction de la plage représentée sur la figure 2, est reproduit sur la figure 3; on en conclut que le plan de la figure 2 est un plan hexagonal de base et que les systèmes de plaquettes que l'on y détecte sont perpendiculaires à ce plan de base et parallèles aux plans du prisme hexagonal. L'épaisseur de ces plaquettes, mesurée sur leur intersection avec le plan de figure dans la micrographie électronique, est inférieure à 50 Å, ce qui correspond bien à la condition nécessaire pour l'apparition des droites de diffusion.

L'existence d'une seconde phase dans les alliages Ti-Al 15 % est ainsi démontrée. Son réseau, sa composition, sa morphologie et ses relations d'épitaxie avec la matrice sont déterminées.

(*) Séance du 23 juin 1958.

([1]) D. Clark et J. C. Terry, *Bull. Int. Metals*, 116, 1956, p. 3-13.
([2]) F. A. Crossley et W. F. Carew, *Trans. A. I. M. E.*, 9, 1957, p. 1, 43.
([3]) E. Ence et H. Margolin, *Trans. A. I. M. E.*, 9, 1957, p. 4, 484.
([4]) K. Anderko, K. Sagel et U. Zwicker, *Z. Metallkde*, 48, 1957, p. 2, 57.
([5]) P. Mirand et A. Saulnier, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1688.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Relations entre la purification de l'aluminium et sa réactivité vis-à-vis des réactifs à figures de corrosion.* Note (*) de MM. **Gérard Wyon** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le rôle du fer dans l'attaque de l'aluminium par les réactifs à figures de corrosion apparaît prépondérant. Pour confirmer cette hypothèse, une méthode simple de purification par fusion sous vide élevé et solidification progressive a été mise au point. L'analyse confirme l'efficacité de la purification en fer. En conséquence, les sous-joints ne sont plus attaquables par les figures de corrosion.

Nous avons à diverses reprises ([1]), ([2]) montré que la présence de l'impureté fer dans l'aluminium joue un rôle prépondérant dans son attaque par les réactifs à figures de corrosion. Étant donné la faible solubilité du fer dans l'aluminium, on peut considérer ce métal comme une solution solide Al—Fe sur laquelle il est possible d'effectuer des traitements de trempe et de revenu. Ceux-ci amènent l'impureté fer à l'état, soit de solution solide, soit d'atmosphères de Cottrell, soit de vrai précipité tel que Al_3Fe. C'est sous la forme d'associations dislocations-impuretés, analogues aux atmosphères de Cottrell, que l'impureté fer provoquerait la formation des figures de corrosion. La même idée a été reprise récemment pour d'autres métaux tels que Zn ([3]), Fe ([4]), Cu ([5]) pour lesquels on admet que la formation des figures de corrosion exige la « décoration » des dislocations par des atomes d'impuretés.

Pour confirmer ce rôle prépondérant du fer, nous avons donc tenté de purifier l'aluminium en fer par une méthode simple. Celle-ci procède en trois étapes :

1° L'aluminium de pureté courante (99,99 % par exemple) est fondu sous vide dans une nacelle de 30 cm de long en graphite nucléaire ([6]) en augmentant progressivement la température de telle façon que le dégazage et la fusion du métal ne provoquent pas d'augmentation de la pression au-dessus de 5.10^{-6} mm de Hg. Dans ces conditions, on observe le dépôt dans la région froide du mouffle d'un distillat qui contient, outre les impuretés volatiles du métal initial, de l'aluminium et du fer. Étant donné que la température ne dépasse pas 850° C, la tension de vapeur du fer est insuffisante pour expliquer ce dépôt ([7]). Il est plus probable qu'il y a « entraînement par la vapeur » de l'impureté fer par les autres impuretés

plus volatiles, phénomène analogue à celui constaté par d'autres auteurs qui ont tiré parti de la distillation sous vide élevé [8], [9].

2° Après fusion et dégazage de toute la masse du métal, on solidifie progressivement celle-ci par déplacement d'un front de solidification à une vitesse de 5 mm/h. On obtient ainsi un rejet des impuretés vers l'extrémité du lingot encore liquide. Comme Pfann [10] l'a indiqué par le calcul, la courbe de répartition des impuretés tout au long du lingot purifié montre une meilleure purification dans la première moitié du lingot solidifié que par la méthode de la zone fondue après un seul passage.

3° On recommence les deux opérations sur un autre lingot. On obtient ainsi deux lingots de 3 cm² de section et d'une masse de 250 g environ dont les moitiés les plus pures sont refondues ensemble et solidifiées sous vide comme précédemment. On obtient ainsi un métal d'une excellente pureté comme le montre le tableau d'analyse spectrographique ci-dessous [11].

Impuretés dosées.	Fer.		Silicium.		Cuivre.	
	Atomes pour 10^6 atomes.	Parties par million.	Atomes pour 10^6 atomes.	Parties par million.	Atomes pour 10^6 atomes.	Parties par million.
Métal initial	4,7	10	19,2	20	8,4	20
Tête du lingot	0,5	1	3,8	4	0,4	1
Milieu du lingot	0,5	1	2,8	3	0,4	1
Queue du lingot	14	30	115	120	32	80

La pureté de ce métal apparaît comparable à celle obtenue par la méthode de la zone fondue, utilisée par M. Chaudron et ses collaborateurs [12], après trois passages seulement de la zone fondue, du moins pour ce qui est du cuivre et du fer. Elle est moins bonne dans le cas du silicium. Ce métal présente les propriétés particulières aux métaux très purs, telles que la recristallisation à la température ambiante après laminage à basse température mise en évidence par M. Chaudron et ses collaborateurs [13].

L'étude micrographique par les figures de corrosion confirme l'efficacité des solidifications successives et l'hypothèse du rôle prépondérant joué par le fer. En effet, le métal obtenu après une seule solidification, soumis à un laminage à basse température, puis recuit longtemps à 630° montre, après refroidissement au four, des figures de corrosion très peu nombreuses et localisées surtout à l'aplomb des sous-joints (*fig.* 1) [14]. Au contraire, le métal soumis à deux solidifications successives ne présente plus de figures de corrosion alignées suivant les sous-joints de macromosaïque. Ceci est vrai quel que soit le mode de refroidissement imposé après le recuit prolongé à 630° qui suit le laminage à froid. Seule une méthode fine de rayons X comme celle de Schulz [15] permet d'affirmer que les grains sont en fait fragmentés en sous-grains (*fig.* 2).

Ainsi conformément à nos expériences précédentes, il est impossible de

déceler par l'attaque aux figures de corrosion l'existence des sous-joints de macromosaïque dans deux cas bien distincts. Le premier cas correspond à un traitement de trempe très brutale depuis le domaine des températures où le fer est en solution solide [1]. Le second cas correspond à l'élimination maximum de l'impureté fer. Dans les deux cas, l'absence de figures de



Aluminium purifié, laminé, recuit à 630° et refroidi au four.

Fig. 1. — Figures de corrosion localisées surtout à l'aplomb des sous-joints d'un cristal. (Cas d'une seule opération de fusion sous vide.) (G × 75.)

Fig. 2. — Cliché de rayons X (méthode de Schulz) montrant la fragmentation des cristaux, non décelable par ailleurs avec les figures de corrosion. (Cas de deux opérations successives de purification sous vide.)

corrosion sur les sous-joints est due au fait que l'association dislocations-impuretés n'est pas réalisée. Par trempe très rapide, on ne permet pas la diffusion des atomes de fer jusqu'aux dislocations. Par la purification très poussée, la teneur en fer devient insuffisante pour créer les associations dislocations-impuretés indispensables à la formation des figures de corrosion *à formes géométriques bien définies*.

(*) Séance du 23 juin 1958.

(1) G. WYON et P. LACOMBE, Reports, Bristol Conference, 1954, *Defects in Crystalline Solids*. (The Physical Society, p. 187).

(2) G. WYON et J. M. MARCHIN, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2420.

(3) J. J. GILMAN, *Trans. A. I. M. M. E.*, 206, 1956, p. 998.

(4) C. G. DUNN et W. R. HIBBARD, *Acta Met.*, 3, 1955, p. 409; J. C. SUITS et J. R. LOW, *Acta Met.*, 5, 1957, p. 285.

(5) F. W. YOUNG et N. CABRERA, *J. Appl. Physics*, 28, 1957, p. 777.

(6) M. Caillat, du Centre d'Études Nucléaires de Saclay nous a fourni les nacelles de graphite utilisées.

(7) La tension de vapeur du fer est, en effet, de l'ordre de 10^{-6} mm Hg à 1 100° (valeur extrapolée), alors que la température dans nos essais est de 850°.

(8) J. D. FAST, A. T. LUTEIJN et OVERBOSCH, *Rev. Techn. Philips*, 15, 1953, p. 73.

(9) B. BOULANGER, *Rev. Métall.*, 53, 1956, p. 311.

(10) W. G. PFANN, *J. Metals*, 4, 1952, p. 747.

([11]) Ces résultats sont à la limite d'investigation de la méthode spectrographique; dans le cas du fer, ils peuvent donc être entachés d'une erreur atteignant ± 200 %, ce qui donnerait une teneur en fer inférieure ou égale à 3 parties par million.

([12]) G. CHAUDRON, *Nature*, 174, 1954, p. 923; P. ALBERT, M. CARON et G. CHAUDRON, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1108; F. MONTARIOL, *Thèse*, Paris, 1954.

([13]) F. MONTARIOL, R. REICH, P. ALBERT et G. CHAUDRON, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 815.

([14]) G. WYON, J. M. MARCHIN et P. LACOMBE, *Rev. Métall.*, 53, 1956, p. 945.

([15]) L. G. SCHULZ, *J. Metals*, 6, 1954, p. 1082.

(*Centre de Recherches métallurgiques de l'École des Mines de Paris.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Localisation et diffusion de l'hydrogène dans le fer.*

Note (*) de MM. **JACQUES PLUSQUELLEC, PIERRE AZOU** et **PAUL BASTIEN**, présentée par M. Albert Portevin.

Il est établi que l'hydrogène se situe dans les plans de la famille (112), position en accord avec les faits expérimentaux. De plus, après un arrêt de chargement électrolytique, la reprise de celui-ci entraîne une absorption plus importante d'hydrogène.

Dans une Note récente ([1]), nous avons mis en évidence les précautions à prendre lors d'un chargement du fer α en hydrogène par électrolyse; les résultats concernant l'influence simultanée des durées de chargement et de maintien à l'ambiante sur la fragilisation d'un acier extra-doux (C = 0,08 %) par l'hydrogène, ont été exposés.

Avant d'aborder l'explication des poches de fragilité rencontrées dans cette étude et qui apparaissent sur la surface représentative (*fig.* 1), nous indiquerons les conclusions auxquelles nous sommes parvenus concernant la localisation de l'hydrogène dans le réseau de la ferrite.

D'après Snoek ([2]), l'hydrogène en tant qu'interstitiel pourrait se trouver au centre des faces du cube à corps centré formant la maille du réseau. De nombreux faits expérimentaux, à savoir l'influence de la température d'essai et de la vitesse de déformation plastique ([3]), les distorsions cristallines mises en évidence par la diffraction des rayons X ([4]), l'amortissement interne d'un métal chargé en hydrogène, puis écroui ([5]), font apparaître le rôle particulier joué par la famille des plans (112). Or, ceux-ci ne contiennent pas les positions d'équilibre annoncées. Une étude plus poussée des conditions d'équilibre fait apparaître, dans ce système cubique, la nécessité pour le proton de se trouver en un point situé à égale distance des premiers atomes voisins. Dans ces conditions, l'énergie du proton, soumis à l'action des carcasses atomiques dont le potentiel est corrigé par le terme écran dû aux électrons, sera minimum, la résultante des forces dérivées étant nulle. L'examen de la cellule unité de symétrie de

l'espace réel (*fig.* 2) montre que les points tels que W, de coordonnées ($a/2$, $a/4$, 0) sont les positions d'équilibre recherchées. Le proton sera alors entouré de quatre atomes premiers voisins. Une discussion d'ensemble montre, de plus, que ces positions sont stables alors que celles prévues précédemment (telles que A, *fig.* 2) sont d'un caractère instable du fait des répulsions prépondérantes des deux atomes les plus proches, la considération du terme écran aggravant encore cet effet d'instabilité. Enfin l'hypothèse des positions d'équilibre telles que W est en parfait accord avec le rôle privilégié des plans de la famille (112), qui contiennent ces points (6).

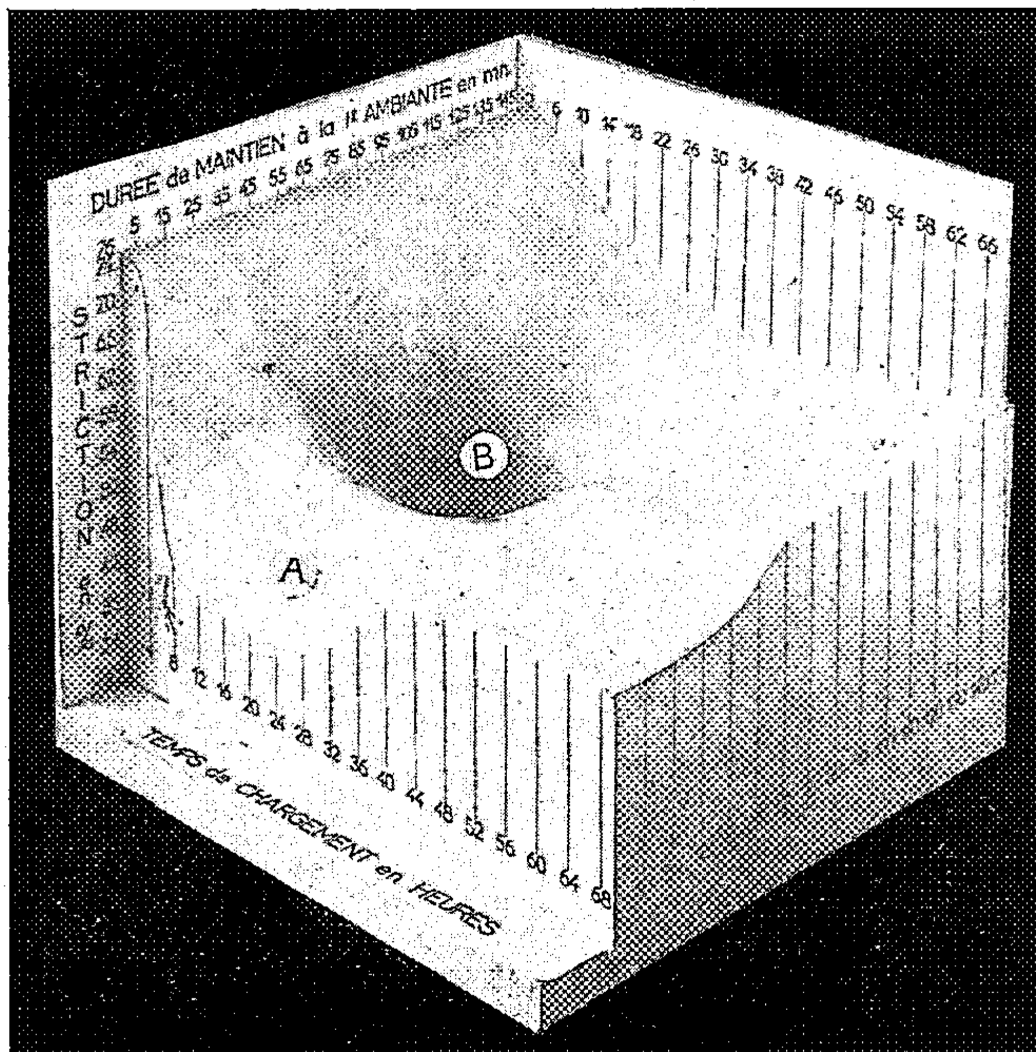


Fig. 1.

L'explication des poches de fragilité n'a été rendue possible que par la connaissance de nouveaux faits expérimentaux d'une importance capitale. A cet effet, l'étude des quantités d'hydrogène introduit dans l'acier a été envisagée en faisant intervenir l'éventualité d'un ou plusieurs arrêts de l'électrolyse au cours du chargement. Le tableau I montre que ces quantités sont en relation avec le nombre des arrêts, mais aussi avec leur durée et la chronologie des opérations. Un fait essentiel se dégage : *un arrêt de l'électrolyse provoque, lors de la reprise de celle-ci, une absorption plus importante d'hydrogène.*

L'hypothèse la plus vraisemblable nous amène alors à penser que, pendant le chargement, sous l'effet de l'état électrique de l'acier, les

pièges à protons (vacances, dislocations, défauts) ont seulement un effet partiel. Une interruption de l'électrolyse, amenant une diffusion vers ces pièges, abaisse la concentration du réseau et rend possible l'absorption d'une nouvelle quantité d'hydrogène. Ceci est, de plus, parfaitement en accord avec les résultats expérimentaux de Guntherschulze et Betze ([7]) qui ont mis en évidence, pour l'hydrogène, deux modalités de présence dans le réseau de la ferrite.

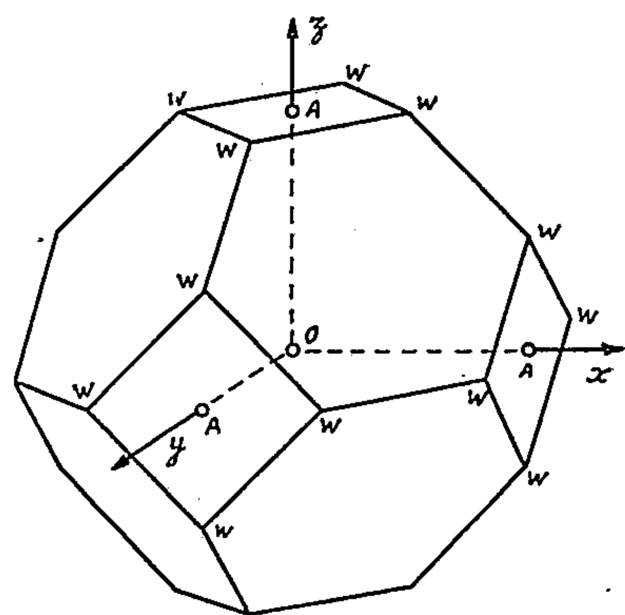


Fig. 2. — Cellule unité de symétrie de la structure du cube à corps centré.

La fragilité déclenchée dans l'acier par le déplacement des dislocations entraînant les protons ([5]) serait alors le résultat d'une balance entre trois facteurs mis en évidence par l'expérience : durée du chargement en hydrogène pouvant créer pour des faibles valeurs de celle-ci, une hétérogénéité des concentrations; changement de la modalité de présence de l'hydrogène et désorption de ce gaz (ces deux derniers paramètres étant fonction du maintien à l'ambiante).

TABLEAU I.

Schéma de la chronologie.	Durée totale du chargement (h).	Durée de chaque arrêt.	Nombre d'arrêts.	Quantité H_2 (cm³/100 g).
————→	48	0	0	3,5
——→——→	48	1 h	1	5,3
→———→→	48	30 mn	2	5,1
→→→→	48	20 »	3	6,3
→→→→→	48	15 »	4	9,2
————→	5	0	0	2,4
———→	5	1 h	1	3,1
→ ———→	5	1 »	1	3,6
——→ ——→	5	1 »	1	3,8
———→ →	5	1 »	1	2,8
→→→→	5	20 mn	3	4,7

La première fragilité maxima (A) serait à relier à la sursaturation du réseau qui se résorbe progressivement par diffusion vers les défauts. La deuxième fragilité maxima (B) (*fig.* 1) interviendrait après ségrégation totale de l'hydrogène dans les dislocations. L'atténuation, visible sur la surface, de la fragilité se manifeste par désorption de l'hydrogène lors d'un maintien à l'ambiante. Pour des durées de chargement importante, l'absence de gradient des concentrations entraînerait une diminution de la fragilité.

(*) Séance du 23 juin 1958.

(1) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3454.

(2) SNOEK, *Physica*, 6, 1939, p. 591.

(3) P. BASTIEN et P. AZOU, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 69.

(4) J. PLUSQUELLEC, P. AZOU et P. BASTIEN, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1195.

(5) P. BASTIEN et P. AZOU, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1845.

(6) Remarquons que cette constatation valable pour le proton, est également probable pour les autres éléments interstitiels tels que le carbone et l'azote. Toutefois il serait alors nécessaire de considérer l'influence des électrons liés aux ions C et N, ce qui explique peut-être les résultats contraires obtenus par KÊ (8) pour le carbone dans le fer.

(7) GUNTHERSCHULZE et BETZE, *Z. Physik*, 114, 1939, p. 82.

(8) KÊ, *Phys. Rev.*, 74, II, 1948, p. 9.

PHYSIQUE DES MÉTAUX. — *Sur l'émission électronique secondaire des métaux bombardés par des ions positifs.* Note (*) de M. GEORGES SLODZIAN, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons dressé un tableau (1) des coefficients d'émission électronique secondaire des métaux bombardés par des ions positifs. Il ressort des mesures que ces coefficients sont toujours supérieurs à l'unité et peuvent varier suivant la nature et l'état de l'échantillon dans des proportions considérables.

Il est bien établi que le bombardement d'une surface métallique par un faisceau d'ions donne naissance à des électrons secondaires, mais les mesures des coefficients d'émission secondaire (rapport de l'intensité électronique à l'intensité ionique incidente) conduisent souvent à des résultats discordants. Il nous a semblé, en particulier, que divers auteurs n'avaient pas prêté une attention suffisante à la propreté des cibles bombardées. Or, au cours du bombardement, la surface d'un échantillon peut se couvrir d'une couche de « contamination » d'origine organique, qui vient masquer d'éventuelles variations d'émission secondaire d'un échantillon à l'autre.

Nous rappellerons ici brièvement le montage expérimental, décrit en détail par ailleurs (1), qui nous a permis d'éviter cet inconvénient. Il comprend un canon à ions dont le diaphragme de sortie S est suivi d'un dia-

phragme d'ouverture D et de deux électrodes E_1 et E_2. La première de ces électrodes est polarisée négativement par rapport à la masse, et repousse les électrons secondaires produits par l'impact des ions sur le bord des diaphragmes; la seconde est à la masse et joue un rôle de blindage. Le faisceau d'ions primaire tombe sur une cible métallique M, reliée à la masse par l'intermédiaire d'un galvanomètre G et entourée d'un cylindre collecteur C; celui-ci est muni d'ouvertures qui permettent l'introduction de l'échantillon et le passage du faisceau.

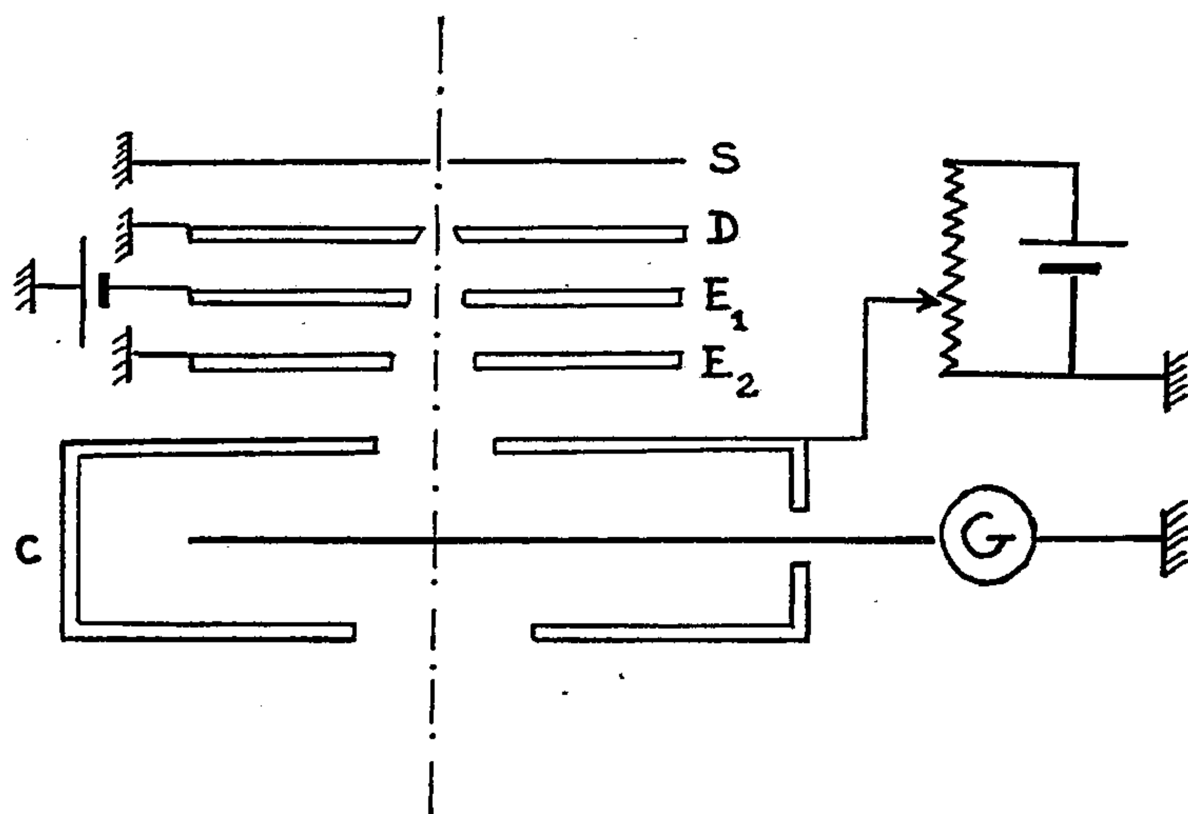


Fig. 1.

La faible distance qui sépare le canon de la cible permet d'obtenir sur cette dernière une densité ionique suffisante pour que les conditions expérimentales soient celles de la pulvérisation cathodique. Nous avons en effet constaté que :

a. Une couche noire de CuO est progressivement percée pour laisser apparaître la couleur claire du cuivre sous-jacent;

b. Une couche de cuivre évaporée sur de l'aluminium est également percée, mettant à jour l'aluminium (ce qui est très nettement visible par la différence d'émission secondaire qui en résulte).

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — 1° *Variation de l'émission électronique secondaire avec la nature de la cible et celle des ions incidents.* — Les expériences ont été faites avec une intensité incidente $I = 2.10^{-6}$ A et une tension d'accélération du faisceau d'ions primaire, $V = 5\,000$ V; I_e est le courant électronique secondaire.

2° *Autres facteurs influant sur l'émission secondaire :*

a. *État de la cible.* — Nous avons constaté que l'émission électronique du nickel écroui était de 10 % plus élevée que celle du nickel recristallisé; ceci est à rapprocher des résultats similaires obtenus par ailleurs sur

l'émission photoélectrique [2] et nous conduit à remarquer que les valeurs portées sur les tableaux I et II ne donnent qu'un ordre de grandeur puisque l'émission secondaire varie avec l'état de la cible.

TABLEAU I. — *Ions « air »*.

Nature du métal.	$\frac{I_e}{I}$	Nature du métal.	$\frac{I_e}{I}$
Be.......	12	Fe.......	4,5
Al.......	10,5	Ta.......	4
Ni.......	6	Pb.......	3,5
Zr.......	6	Mo.......	2
Co.......	5	W.......	2
Zn.......	5	Ag.......	1,5
Sn.......	4,6	Cu.......	1,4
Cr.......	4,5	Au.......	1

TABLEAU II. — *Ions argon*

Nature du métal.	$\frac{I_e}{I}$	Nature du métal.	$\frac{I_e}{I}$
Be.......	13,4	Zn.......	3,7
Al.......	12,9	Co.......	3
Zr.......	7,7	Mo.......	1,55
Fe.......	4,7	W.......	1,25
Cr.......	4,65	Cu.......	1,2
Ni.......	4,3	Ag.......	1,2
Ta.......	3,4		

b. Angle d'incidence du faisceau primaire. — Toutes les mesures précédentes ont été faites sous incidence normale. D'une manière générale on constate que l'émission électronique croît avec l'angle d'incidence α du faisceau sur la cible, ainsi pour un échantillon de duralumin : Pour $\alpha = 0°$, $I_e/I = 11,8$, pour $\alpha = 45°$, $I_e/I = 17,5$.

3° *Distribution énergétique des électrons secondaires.* — Par une méthode de contre-champ (c'est-à-dire en polarisant négativement le cylindre C), on peut évaluer grossièrement la distribution énergétique des électrons secondaires. Le tableau III donne, dans quelques cas, le pourcentage d'électrons secondaires dont l'énergie W est comprise dans un certain intervalle.

TABLEAU III.

Pourcentage d'électrons secondaires.

Nature de la cible.	W < 5 eV.	5 eV < W < 10 eV.	10 eV < W < 20 eV.	20 eV < W < 30 eV.
Fe..........	86 %	6,5 %	4,2 %	1 %
W..........	69	20	11,5	1.5
Cu..........	76	11,3	11,3	1,9

4° Ions diffusés, ions secondaires :

L'obtention du courant électronique de saturation exige l'application sur le cylindre collecteur d'une polarisation positive supérieure à 10 V, une polarisation négative du collecteur fait, d'autre part, apparaître un courant de particules positives. L'échantillon bombardé émet donc des ions positifs dont l'énergie est en majeure partie inférieure à 10 eV. A titre indicatif nous avons dressé les tableaux suivants donnant le rapport I_s/I de l'intensité du courant ionique secondaire à l'intensité du courant ionique incident.

L'influence notable de la nature de la cible sur cette émission ionique semble indiquer qu'il ne s'agit pas seulement d'une diffusion des ions primaires, ce que vient d'ailleurs confirmer le fait que ces ions ont en moyenne une énergie très faible (< 10 eV). Il apparaît donc qu'à une simple diffusion se superpose une véritable émission ionique secondaire. Une étude au spectrographe de masse, qui fera l'objet d'une publication ultérieure, confirme ce fait et indique qu'une partie de l'émission ionique est formée d'ions caractéristiques de la région bombardée.

TABLEAU IV. — *Ions « air ».*

Nature du métal.	$\frac{I_s}{I}$ (%).	Nature du métal.	$\frac{I_s}{I}$ (%).
Be.......	22	Fe.......	45
Al.......	40	Ta.......	50
Ni.......	35	Pb	56
Zr.......	60	Mo......	50
Zn.......	52	W.......	60
Co.......	43	Ag	73 à 83
Sn.......	61	Cu	60
Cr.......	45	Au	77

TABLEAU V. — *Ions argon.*

Nature du métal.	$\frac{I_s}{I}$ (%).	Nature du métal.	$\frac{I_s}{I}$ (%).
Be......	37,5	Co.......	43
Al.......	54	Mo......	65
Zr.......	72	W.......	69
Fe.......	50	Cu.......	55
Cr.......	54	Ag.......	77,5
Ni.......	67		
Ta.......	97		

(*) Séance du 23 juin 1958.

(1) G. SLODZIAN, *Diplôme d'études supérieures*, Faculté des Sciences de Toulouse, décembre 1956.

(2) F. DAVOINE et R. BERNARD, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 286.

(*Laboratoire d'Électronique et de Physique du Solide, Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Électrophorèse en milieu hydrocarbure.*

Note de M. **JEAN BRIANT**, présentée par M. Eugène Darmois.

L'électrophorèse de suspensions dans les solutions de corps polaires en milieu hydrocarbure a déjà été mise en évidence par différents auteurs, mais sa mesure se heurte à des difficultés particulières : les mobilités sont beaucoup plus faibles qu'en milieu aqueux, des phénomènes d'électrisation par influence peuvent perturber la mesure. Nous décrivons ici un appareillage utilisant la méthode que Cotton et Mouton (1) employèrent pour l'électrophorèse des colloïdes en milieu aqueux et permettant en outre des mesures en fonction de la température. Nous donnons ensuite deux exemples de résultats que nous avons obtenus.

L'appareillage est constitué par un microscope où la platine a été modifiée pour recevoir une cellule d'électrophorèse.

Le microscope est équipé d'un objectif à miroir (grandissement : 40) et d'un oculaire micrométrique (grossissement : 11). Une vis micrométrique permet des visées à différentes profondeurs. Sur ce microscope la platine a été remplacée par une boîte isolante où est enfermée une platine chauffante du type de « Kofler »; il a été ajouté à celle-ci un dispositif de régulation thermique. La cellule d'électrophorèse se loge dans la platine chauffante. Les électrodes sont constituées par deux fils d'acier de 2/10e de millimètre maintenus constamment tendus et parallèles par deux ressorts sur un cadre d'acier, par l'intermédiaire de canons isolants. Le liquide à étudier est contenu dans l'espace séparant deux lamelles couvre-objet de microscope et situées de part et d'autre des électrodes. Il se maintient en place, de même que les lamelles simplement du fait des forces de capillarité (voir *fig.* 1).

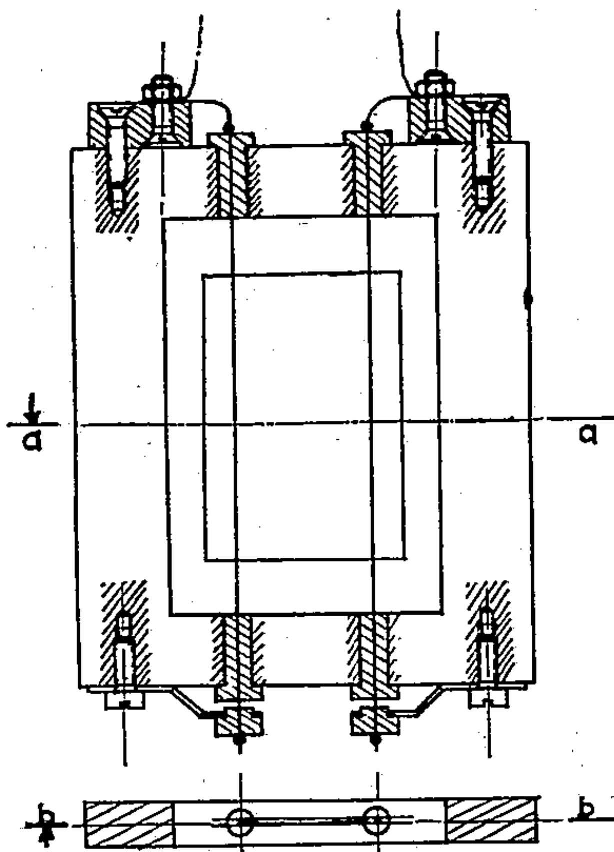


Fig. 1.

L'observation se fait en « fond noir », en déterminant la vitesse des particules dans le champ du microscope. Il est nécessaire de tenir compte des phénomènes d'électro-osmose à la paroi, des phénomènes d'électrisation par influence et des courants de convection.

L'électro-osmose aux parois de la cellule, de même qu'en milieu aqueux, provoque une variation de vitesse en fonction de la profondeur suivant une courbe parabolique, celle-ci par un calcul classique, permet de déterminer la vitesse d'électrophorèse vraie.

Les phénomènes d'influence sont très réduits grâce à un champ bien uniforme dans la cellule. Comme on ne peut les éviter complètement, on élimine pratiquement leurs effets en mesurant la vitesse des particules

avec des polarités inverses des électrodes et en faisant la moyenne des valeurs obtenues.

Les courants de convection deviennent inexistants quelques minutes après la mise en place de la cellule grâce à la bonne régulation thermique.

Les mesures obtenues avec cette cellule sont reproductibles à 10 % près pour des vitesses supérieures à $0,5.10^{-6}$ cm/s par V/cm. On peut encore apprécier des vitesses de l'ordre de $0,1.10^{-6}$ cm/s par V/cm.

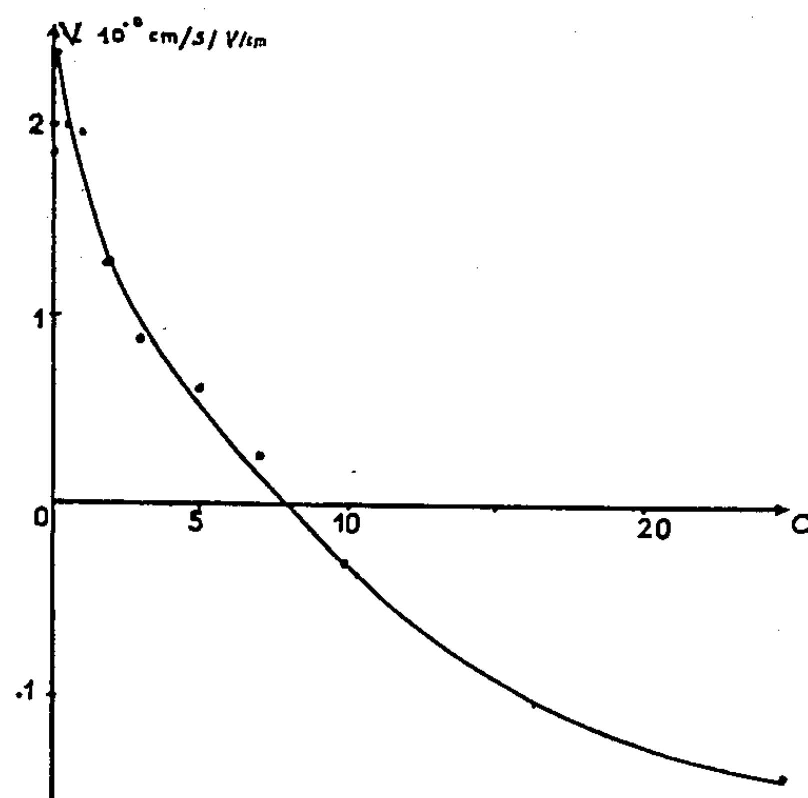


Fig. 2.

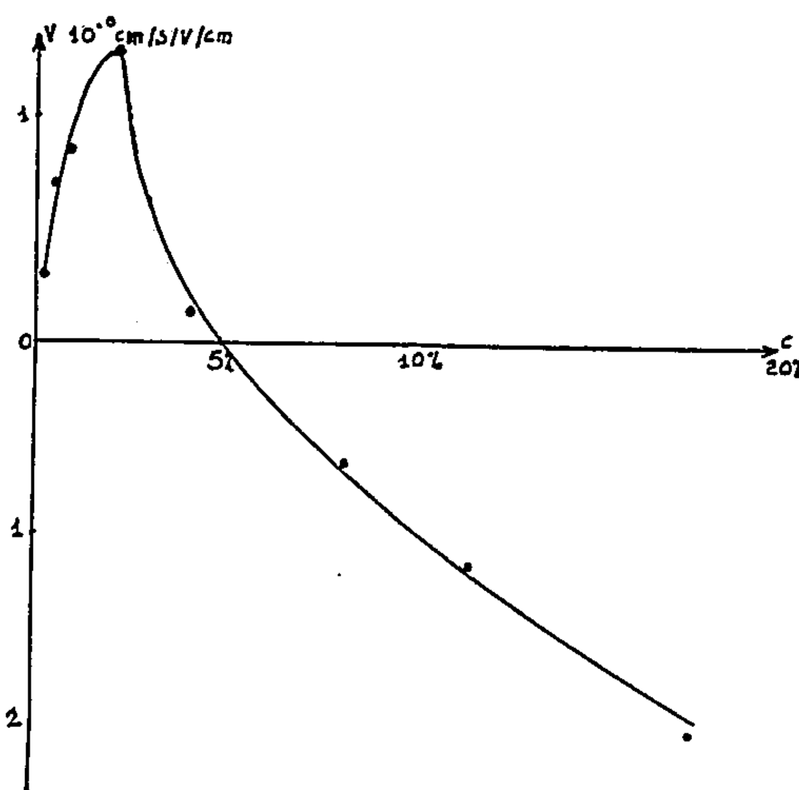


Fig. 3.

Nous donnons sur les figures 2 et 3 deux exemples de courbes obtenues avec cette cellule. Les corps étudiés sont des suspensions de particules, extraites d'une huile usagée et dispersées dans un hydrocarbure contenant un corps polaire en solution.

En abscisse est portée la concentration de la solution, en ordonnée la vitesse des particules en 10^{-6} cm/s par V/cm. Les mesures sont faites dans un champ électrique de 70 V/cm. La valeur de la vitesse a été notée comme positive lorsque la particule se dirige vers le pole +.

La figure 2 a été obtenue avec une solution d'organosel de baryum dans une huile de graissage, huile dont la viscosité est de 3,2 cP à la température de mesure (140° C).

La figure 3 a été obtenue avec une solution de sulfonate de calcium dans de l'hexaméthyltétracontane, à la même température. La viscosité était ici de 1,5 cP.

Nous avons entrepris avec cet appareillage une étude systématique pour déterminer l'influence de la température, de la viscosité, de la nature de l'hydrocarbure et du corps polaire mis en solution sur la vitesse électrophorétique des particules.

(1) COTTON et MOUTON, *Comptes rendus*, 138, 1904, p. 1584.

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur le transport par voie électrolytique de certains corps dits « détergents » en milieu hydrocarbure.* Note de M. **Bernard Bernelin**, présentée par M. Eugène Darmois.

Certains composés, communément appelés détergents, sont introduits dans les huiles de graissage pour moteur, spécialement pour moteur Diesel. Ce sont généralement des alkylarylsulfonates, alkylphénates de métaux alcalino-terreux, dont la fonction principale est de maintenir en suspension fine dans l'huile, à toute température d'utilisation, les particules charbonneuses provenant des résidus de la combustion.

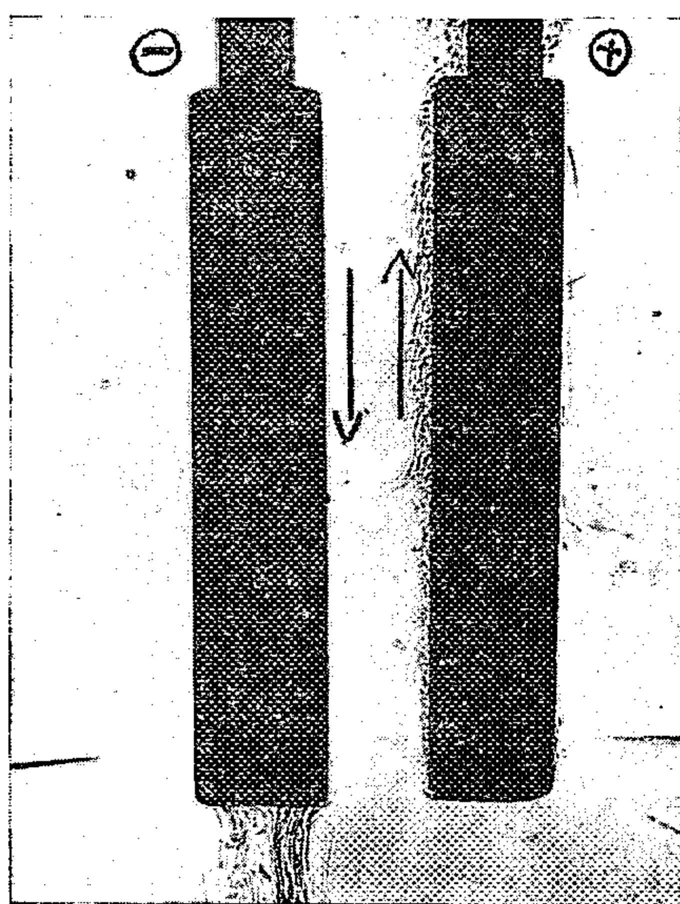


Fig. 1.

Des études effectuées par électrophorèse, conductivité, etc. ont amené différents auteurs à supposer l'existence d'ions dans de telles solutions. Aussi, il nous a paru intéressant d'étudier l'action du courant électrique sur des détergents en solution dans les hydrocarbures. L'expérience fondamentale que nous avons faite est la suivante :

Deux électrodes planes sont placées face à face dans une cuve à faces parallèles contenant un détergent en solution dans un hydrocarbure. Le voisinage des électrodes est examiné à l'aide d'une lunette de visée optique. En l'absence de champ électrique la solution est homogène. Si nous branchons les électrodes à une pile, nous apercevons un ruissellement le long des électrodes.

La figure 1 montre l'aspect du phénomène dans le cas d'une solution

à 5 % d'un détergent commercial au calcium dans du cétane (champ électrique 100 V/cm, densité de courant 30 $\mu A/cm^2$). Les flèches indiquent le sens des ruissellements. Cette expérience montre une analogie avec l'électrolyse en milieu aqueux, à savoir : le phénomène apparaît uniquement au voisinage immédiat des électrodes. Au cours de l'expérience, aucun dégagement gazeux n'apparaît et les électrodes ont le même aspect en fin de manipulation et ne présentent pas de variation de poids.

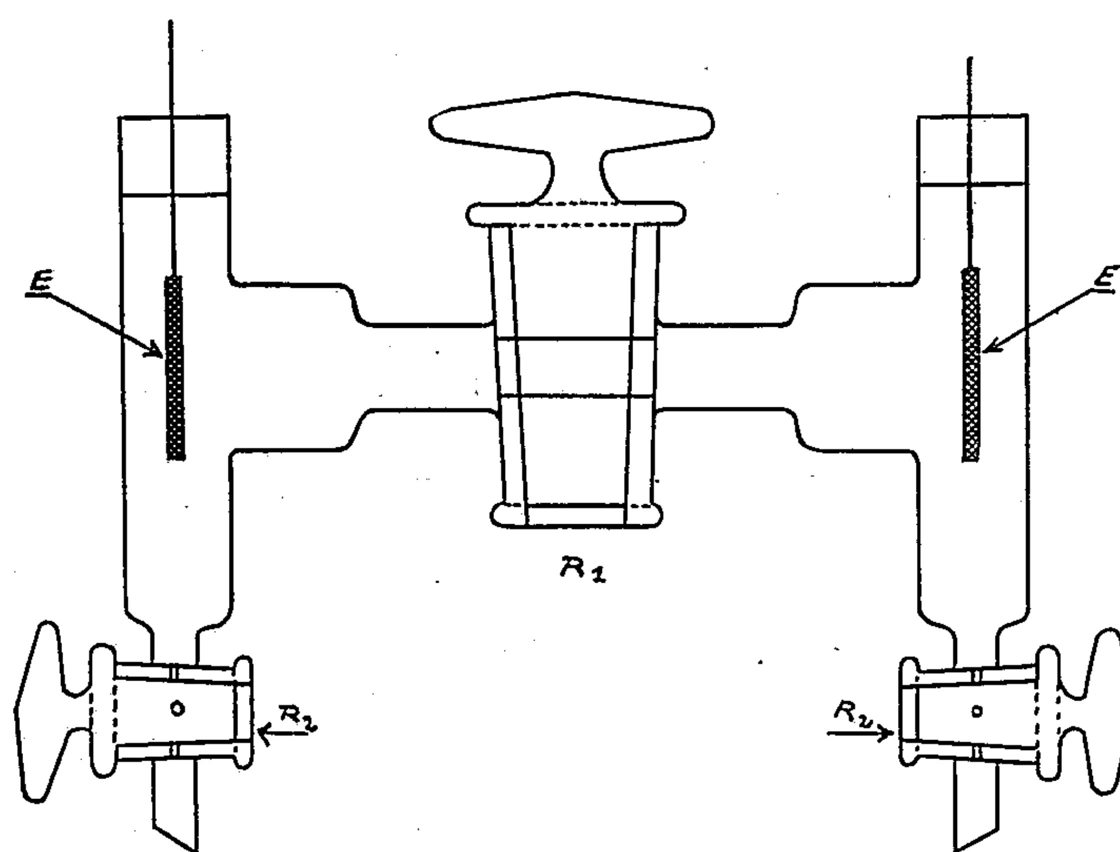


Fig. 2.

Si les polarités sont inversées, les ruissellements changent de sens. Nous pouvons interpréter cet écoulement en supposant que des produits qui ont une densité et un indice de réfraction différents du milieu ambiant, apparaissent aux électrodes. Dans le cas où l'expérience est poursuivie assez longtemps les produits denses se rassemblent dans le fond de la cuve et une limite de séparation est perceptible du fait de la différence d'indice de réfraction entre les deux couches. Une limite moins nette apparaît dans le haut de la cuve, les produits légers qui ruissellent diffusant sans doute rapidement.

Pour rendre cet examen quantitatif, nous avons repris la même expérience en utilisant un appareillage du type Hittorf. Le schéma de la cellule que nous avons utilisée est donné sur la figure 2. Les deux électrodes sont distantes de 15 cm. Le robinet R_1 est utilisé pour isoler les deux compartiments électrolytiques en fin de manipulation et les robinets R_2 servent à vidanger ces deux compartiments. Comme précédemment, les produits qui apparaissent aux électrodes ruissellent et en fin de mani-

pulation une limite de séparation est visible dans les deux compartiments électrolytiques. Chacun de ces compartiments peut être séparé en deux compartiments fictifs. Leur contenu est récupéré en fin d'essai en vidangeant jusqu'à la limite de séparation.

Électrolyse d'une solution à 30 % d'un détergent commercial au calcium dans du cétane.

Quantité d'électricité utilisée = 1,6 Cb = 166.10^{-7} F.
Température : 30° C.
Concentration en calcium dans la solution : 0,90 %.

Compartiment.	Poids de solution dans les différents compartiments (g).	Concentration en % de calcium après essai.	Variation du poids de calcium contenu dans les compartiments après essai (mg).
Cathodique supér. C_1........	16,28	0,88	$\Delta p_{C_1} = - 3,3$
» infér. C_2........	9,53	1,19	$\Delta p_{C_2} = + 27,6$
Anodique supér. A_1........	8,55	0,65	$\Delta p_{A_1} = - 21,4$
» infér. A_2........	16,67	0,89	$\Delta p_{A_2} = - 1,7$

Nous donnons dans le tableau les résultats obtenus avec un détergent commercial au calcium en solution à 30 % dans du cétane. Les dosages sont obtenus par voie chimique. L'examen de ce tableau montre :

1° que les variations de la teneur en calcium des compartiments sont très importantes compte tenu de la faible quantité d'électricité utilisée;

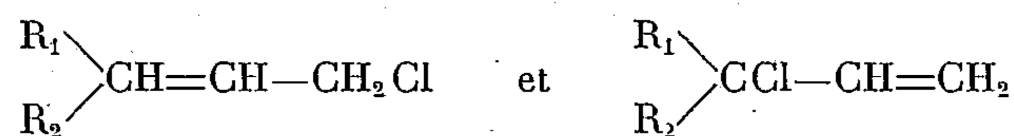
2° que la somme algébrique des variations des quantités de calcium dans les compartiments qui devrait être nulle, reste dans les limites d'erreurs des dosages.

L'interprétation de ces résultats fera l'objet d'une prochaine Communication.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Déshalogénation argentique d'un couple de chlorures allyliques métamères.* Note de M. **Enrique Melendez**, présentée par M. Paul Pascal.

L'étude cinétique de l'action du nitrate d'argent sur les chlorures de 1.1-diméthylallyle et de 3.3-diméthylallyle à basses températures et faibles concentrations présente un certain nombre d'anomalies dues à plusieurs facteurs et révélées par le choix des conditions expérimentales ci-dessus.

Il a été constaté expérimentalement que les courbes cinétiques de l'action du nitrate d'argent en milieu hydroacétonique sur les métamères allyliques



pour $R_1 = H$ et $R_2 = CH_3$, sont d'ordre 2 rigoureux et superposables, qu'on s'adresse au métamère primaire ou au secondaire (1).

Cette identité cesse d'apparaître si $R_1 = H$ et $R_2 = C_2H_5$ (2).

Nous avons voulu étudier la même réaction, mais avec les métamères dans lesquels $R_1 = R_2 = CH_3$ et comparer leurs vitesses respectives.

Quelques essais nous ont permis de constater que pour mesurer ces vitesses avec une bonne précision on doit opérer à des températures relativement basses et à des concentrations faibles. C'est ainsi que ce travail a couvert un domaine de températures allant de — 20 à + 20° C et de concentrations allant de N/36 à N/800. Nous avons utilisé comme milieu réactionnel, soit l'alcool éthylique anhydre ou des mélanges d'alcool et d'éther de pétrole (É 35-70° C), soit de l'acétone anhydre ou des mélanges hydroacétoniques.

Nous avons eu la surprise de constater que le rapport des vitesses des deux métamères est fonction de plusieurs facteurs, ce qui incite à penser que nous sommes en présence d'un phénomène assez complexe.

En effet, ce rapport pour un milieu constitué par de l'acétone « anhydre » (3) est de 3,2 (rapport tertiaire/primaire) l'ordre étant 2.

Pour un milieu hydroacétonique à 1 % d'eau il est égal à 4 et pour des milieux hydroacétoniques à plus forte teneur en eau il atteint des valeurs supérieures à 4, notamment 7, pour 10 % d'eau, l'ordre se maintenant très voisin de 2. A partir d'une teneur en eau plus grande, 20 % d'eau, toute comparaison devient impossible car la courbe « chlore minéralisé en fonction du temps » commence à présenter un point d'inflexion. L'ordre n'est plus calculable.

En milieu alcoolique anhydre le chlorure tertiaire réagit plus vite que le chlorure primaire, mais toute évaluation quantitative de ce rapport de vitesses est impossible puisque les courbes cinétiques présentent un point d'inflexion même en absence totale d'eau.

Ces premiers essais nous ont suggéré que l'apparition de cette irrégularité sur la courbe était directement liée à la présence dans le milieu des composés hydroxylés, eau ou alcool. De fait, en ajoutant à l'alcool éthylique 75 % d'éther de pétrole, on arrive à éliminer presque totalement le point d'inflexion.

D'ailleurs une élévation de température a une influence très marquée sur l'abscisse de ce point. Il est déplacé vers le temps zéro et finalement disparaît dès + 10° C. La concentration a un effet analogue, mais moins marqué.

L'existence du point d'inflexion suggèrerait, soit la superposition d'au moins deux réactions, soit une action autocatalytique se manifestant par une période d'induction (4).

Nous avons pensé à l'action du chlorure d'argent précipité et à la lumière

comme acélérateurs possibles. Nos premiers essais sont très encourageants. Le chlorure d'argent précipité, le rayonnement ultraviolet et la viscosité du milieu, surtout aux basses températures, jouent un rôle certain. Ces résultats, complétés, feront l'objet d'une Publication ultérieure.

(1) CH. PRÉVOST et C. GEORGOULIS, Communication orale à la Société de Chimie de France, séance du 28 mars 1952.

(2) CH. PRÉVOST, Recherches inédites.

(3) Acétone traitée par du permanganate de potassium, séchée pendant un mois sur du chlorure de calcium pulvérisé et distillée dans une colonne à remplissage de 90 cm de hauteur. La spectrographie infrarouge indique que la teneur en eau de cette acétone ne dépasse pas 0,3 %.

(4) SENTER, *J. Chem. Soc.*, 97, 1910, p. 346.

(*Laboratoire de Chimie Organique* I, *Sorbonne*.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la stabilité et le mode de décomposition des solutions solides cubiques de la zircone.* Note (*) de MM. **ROBERT COLLONGUES** et **JOCHEN STÖCKER**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans plusieurs publications précédentes (1), (2) nous avons montré qu'il était possible de préparer par la méthode de coprécipitation à l'état amorphe (3) de nombreuses solutions solides cubiques formées par la zircone avec des oxydes de métaux bivalents ou trivalents. Ces solutions solides sont à l'état métastable à la température ordinaire. Elles se décomposent par chauffage en donnant naissance à la zircone monoclinique et à l'oxyde d'addition (4).

Dans cette Note, nous nous proposons de montrer que ces solutions solides cubiques ZrO_2-MO et ZrO_2-M_2O_3 sont des phases stables à haute température et que leur décomposition à température moyenne est une réaction de type eutectoïde.

Nous avons préparé par coprécipitation des solutions solides de la zircone avec des oxydes de métaux bivalents (MgO, FeO, NiO, ZnO, CdO) ou trivalents (Al_2O_3, Cr_2O_3) contenant de 10 à 50 % d'oxyde d'addition. Après cristallisation à 750°, toutes ces solutions solides ont la structure cubique de type CaF_2. Elles se décomposent par chauffage à 1000° et le diagramme de Debye-Scherrer présente alors les interférences de la zircone monoclinique et de l'oxyde d'addition. Nous avons chauffé au chalumeau pendant 1 mn au maximum de petits échantillons à une température voisine de 2 200° et nous les avons refroidis brutalement dans un courant d'oxygène. La durée du refroidissement jusqu'à 500° était inférieure à une demi-seconde.

L'étude par les diagrammes de Debye-Scherrer montre que la phase cubique est régénérée par ce traitement en quasi-totalité dans le cas des

solutions solides ZrO_2-MgO, ZrO_2-NiO, ZrO_2-CoO; en partie seulement dans le cas des solutions solides ZrO_2-Al_2O_3 et ZrO_2-Cr_2O_3.

On peut déduire de ces expériences une conséquence importante : les phases préparées à l'état métastable par cristallisation du précipité amorphe représentent l'état du système à haute température. Dans certains cas (par exemple ZrO_2-CdO), l'oxyde d'addition s'élimine au cours du chauffage avant la formation de la solution solide cubique.

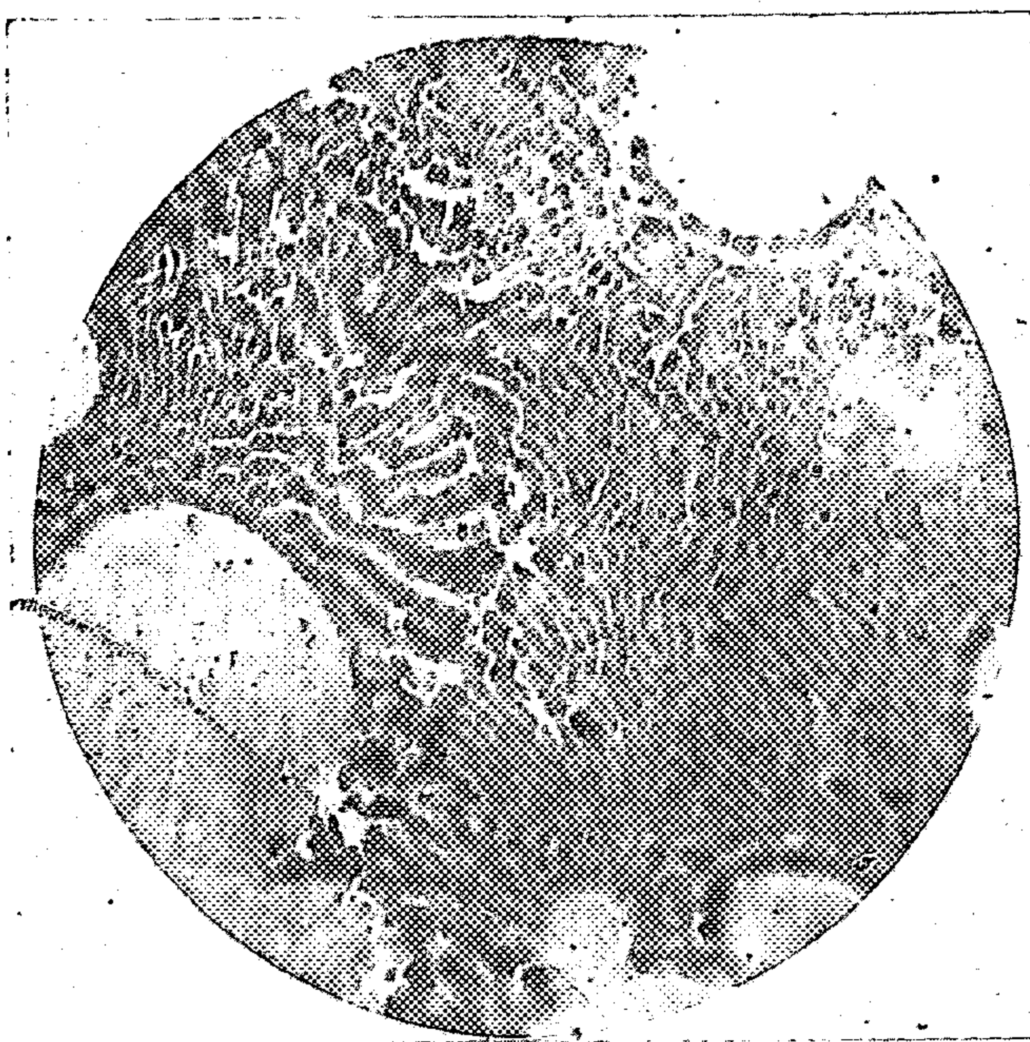


Fig. 1. — Structure perlitique formée au cours de la décomposition à 1200° d'une solution solide cubique ZrO_2-NiO ($G \times 2000$).

Par chauffage entre 1000 et 1200° de la solution solide cubique ZrO_2-MO ou ZrO_2-M_2O_3 obtenue à haute température, on observe sa décomposition.

Les solutions solides cubiques de la zircone sont donc des phases dont le domaine de stabilité cesse au-dessous d'une certaine température. Nous avons étudié, par la méthode micrographique la décomposition d'une solution solide ZrO_2-NiO pour déterminer les structures des produits de la décomposition.

Après chauffage de l'échantillon à 1200°, la zircone et l'oxyde de nickel apparaissent sous forme de lamelles alternées. Cette structure rappelle tout à fait celle de la perlite des aciers (*fig.* 1). La réaction commence le long des joints de grains et se propage ensuite vers l'intérieur des cristaux. Nous avons obtenu des structures analogues au cours de la décomposition des solutions solides cubiques ZrO_2-CoO, ZrO_2-Al_2O_3, ZrO_2-Cr_2O_3.

Il résulte de ces observations que les solutions solides cubiques de la zircone sont des solutions solides à point eutectoïde. La vitesse de décomposition est d'autant plus élevée que la température eutectoïde est plus élevée; cette dernière varie suivant la nature de l'oxyde d'addition, par exemple :

Solutions solides.	T°C eutectoïde.
ZrO_2-NiO, ZrO_2-CoO, ZrO_2-Al_2O_3, ZrO_2-Cr_2O_3	$\leq$ 2 200
ZrO_2-MgO	1 350°
ZrO_2-MnO (5)	1 180°

Nous avons déterminé les compositions eutectoïdes pour les solutions solides zircone-magnésie et zircone-oxyde de manganèse; ZrO_2 — 30 % mol MgO environ et ZrO_2 — 25 % mol MnO environ.



Fig. 2. — Précipitation de la zircone le long des joints de grains de la solution solide cubique ZrO_2-8 % CaO après chauffage prolongé à 1 300° (G × 1 000).

Il n'est pas possible d'observer la décomposition perlitique des solutions solides cubiques ZrO_2-CaO. La température de décomposition, si elle existe, est dans ce cas trop basse (4). Mais on peut observer au microscope, la précipitation des constituants proeutectoïdes : par exemple, dans un échantillon de zircone stabilisée à 8 % mol de chaux, la zircone monoclinique apparaît le long des joints de grains de la phase cubique après un chauffage à 1 300° (*fig.* 2).

Les solutions solides cubiques ZrO_2-MO et ZrO_2-M_2O_3 que nous avons étudiées sont donc toutes des phases dont le diagramme d'équilibre présente un point eutectoïde. Leur stabilité est d'autant plus grande que la température eutectoïde est plus basse. Les solutions solides les plus stables ZrO_2-CaO, ZrO_2-MnO, ZrO_2-MgO constituent les zircones stabilisées d'intérêt pratique.

(*) Séance du 23 juin 1958.

(1) J. Stöcker et R. Collongues, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 695.
(2) J. Stöcker et R. Collongues, *XVIe Congrès International de Chimie pure et appliquée*, Paris, 1957.
(3) J. Stöcker et R. Collongues, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 431.
(4) A. Dietzel et H. Tober, *Ber. D. K. G.*, 30, 1953, p. 22.
(5) J. Stöcker, R. Collongues et M. Moser, *Silicates industriels*, 23, 1957, p. 67.

(Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Utilisation du bromure de (méthoxy-6 naphtyl-2) magnésium pour la préparation de matières premières dans les séries apparentées aux stéroïdes.* Note (*) de Mlle **Catherine Tard**, MM. **Henri Lapin** et **Alain Horeau**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les dérivés du naphtalène possédant un groupement méthoxyle en position 6 et un autre groupement en position 2 (ou 1) constituent des bases de départ intéressantes pour la synthèse totale des stéroïdes ou de composés apparentés.

L'un d'eux, le méthoxy-6 bromo-2 naphtalène (ou bromonéroline) est particulièrement accessible puisqu'on peut l'obtenir avec d'excellents rendements à partir du β-naphtol (1). Malheureusement, l'organomagnésien correspondant, bien que sa préparation ait été décrite plusieurs fois (2), (3) est relativement peu abordable : l'attaque du magnésium par le dérivé bromé en solution dans l'éther anhydre ne se produit qu'en présence d'un dérivé halogéné accessoire (bromure d'éthyle par exemple) et les réactions ultérieures s'en trouvent éventuellement compliquées.

Nous avons pensé, pour préparer commodément ce magnésien, utiliser, comme solvant, le tétrahydrofuran ainsi que le conseille Normant (4) dans le cas des produits vinyliques et de certains halogénures aromatiques. Le résultat est remarquable et l'attaque du métal est régulière et complète.

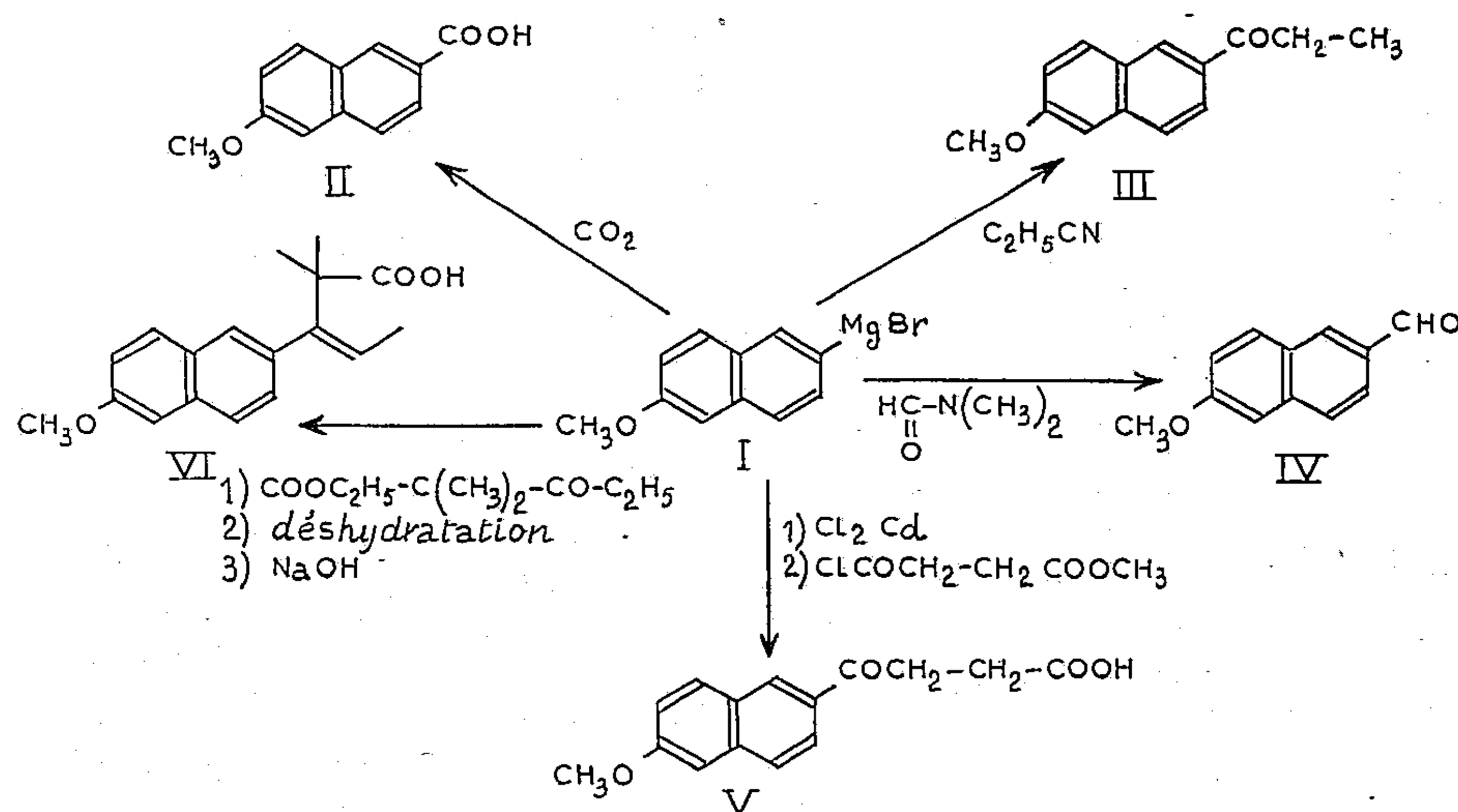
Mode opératoire. — Dans un ballon à deux tubulures, muni d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant à reflux qui porte un tube de chlorure de calcium, on ajoute 10 g de bromonéroline, 1,05 g de magnésium et 30 ml de tétrahydrofuran très sec ainsi qu'un petit cristal d'iode. Le ballon est chauffé sur un bain-marie bouillant. La bromonéroline se dissout immédiatement. L'attaque du magnésium commence avant que le tétrahydrofuran soit porté à l'ébullition et la solution se décolore, puis devient peu à peu verdâtre. Au bout de 1 h de chauffage, le magnésium est dissous. Après refroidissement, l'organomagnésien de la bromonéroline cristallise.

Les proportions de dérivés qu'on peut obtenir à partir de cette solution attestent du haut rendement de la réaction qui permet l'accès à de nombreuses substances intéressantes. En voici quelques exemples :

Acide méthoxy-6 naphtoïque-2 (II) : La reprise de la solution organomagnésienne par de la neige carbonique fournit avec un rendement de 70 % un acide brut, F 202°.

Acide méthoxy-6 propionyl-2 naphtalène (III) : Après avoir remplacé le tétrahydrofuran par du benzène en chassant le premier solvant, on ajoute du propionitrile en solution benzénique et l'on obtient, par les traitements usuels, la propionylnéroline : Rdt 50 % ; $É_{14}$ 212-215°; F 105°.

Aldéhyde méthoxy-6 naphtoïque-2 (IV) : La reprise de l'organomagnésien en solution dans le tétrahydrofuran, par de la diméthylformamide fournit, avec un rendement pratiquement quantitatif, un produit brut fondant à 60-70°, qu'une seule cristallisation amène au point de fusion théorique 79° ([5]) avec un rendement de 80 % ([6]).



Acide (méthoxy-6 naphtoyl-2) β-propionique (V) : A la solution de l'organomagnésien, préparée comme précédemment, on ajoute du chlorure de cadmium sec; on chauffe pendant 45 mn; puis on remplace le tétrahydrofuran par du benzène. On ajoute alors peu à peu du chlorure de β-carbométhoxypropionyle et l'on chauffe 30 mn à reflux. Après traitement, on obtient l'acide cherché F 149°; Rdt 20 % environ. Le remplacement du tétrahydrofuran par du benzène est ici indispensable car le premier solvant serait immédiatement attaqué par le chlorure d'acide ([7]).

Acide méthyl-2, αα-diméthyl β-éthylidène allénolique (VI). — L'action de l'organomagnésien précédent sur le propionyldiméthylacétate d'éthyle conduit à un carbinol avec un rendement de 62 % (évalué par clivage alcalin d'une partie du produit brut en méthoxy-6 propionyl-2 naphtalène). On passe ensuite facilement, par traitement à l'acide formique, suivi de saponification, à l'acide éthylénique cherché F 115°.

(*) Séance du 23 juin 1958.

(1) *Organic Syntheses*, **20**, p. 18.

(2) J. JACQUES et A. HOREAU, *Bull. Soc. Chim.*, 1948, p. 715; FRIES et SCHIMMELSCHMIDT, *Ber.*, 58, 1925, p. 2840; F. WINTERNITZ, M. MOUSSERON et J. VINAS, *Bull. Soc. Chim.*, 1951, p. 575.

(3) *Voir* aussi une préparation du méthoxy-6 naphtyl lithium-2 due à G. EGLINTON, J. C. NEVENZEL, A. I. SCOTT et M. S. NEWMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 2333.

(4) H. NORMANT, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1510 et *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 728.

(5) A. HOREAU et A. ORMANCEY, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 826.

(6) Cet aldéhyde, que l'un de nous avait décrit pour la première fois (5), a aussi été obtenu par action de l'orthoformiate d'éthyle sur le bromure de (méthoxy-6 naphtyl-2) magnésium, préparé en solution éthérée en présence d'un excès de bromure d'éthyle (8). Nous n'avons pas pu retrouver le rendement de 50 % indiqué par les auteurs.

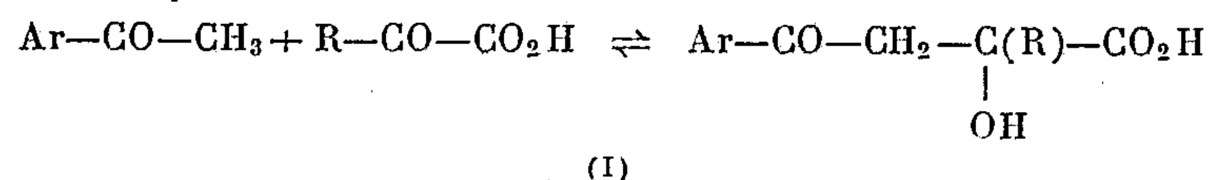
(7) G. MARTIN, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1933.

(8) R. P. GANDHI, V. S. GAIND et S. M. MUKHERJI, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 2530.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation de l'acétophénone avec l'acide pyruvique et l'acide méthylpyruvique.* Note (*) de MM. **MOHEB CHAKER** et **JEAN SCHREIBER**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les acides α-cétoniques aliphatiques condensés en milieu alcalin avec l'acétophénone, donnent des acides α-alcoyl γ-phényl α-hydroxy γ-cétobutyriques. Ces acides réduits par BH_4K conduisent aux α-alcoyl α-hydroxy γ-phénylbutanolides. Condensés avec l'hydrazine ou la phénylhydrazine, ils fournissent par cyclisation des tétrahydropyridazones substituées.

A la suite des travaux poursuivis dans le laboratoire de M. P. Cordier sur la condensation de quelques méthylcétones avec des acides α-cétoniques aromatiques (1) à (11), nous avons envisagé la condensation de l'acétophénone avec les acides α-cétoniques de la série aliphatique. Dans ce travail nous exposons le comportement des acides pyruvique et méthylpyruvique. Le premier a été préparé par la méthode de Simon (12), le second par un procédé que l'un de nous a mis au point (13). L'acétophénone utilisé est le produit commercial redistillé. Nous avons établi qu'une condensation bimoléculaire avait effectivement lieu en milieu alcalin et qu'elle conduisait, par une réaction de cétolisation réversible entre le groupement méthylique de l'acétophénone et le groupement carbonylé du cétoacide, à la formation d'acides α-alcoyl γ-phényl α-hydroxy γ-cétobutyriques (I)



$$\mathrm{Ar{-}CO{-}CH_3 + R{-}CO{-}CO_2H \rightleftharpoons Ar{-}CO{-}CH_2{-}C(R)(OH){-}CO_2H}$$

(I)

Nous avons effectué de nombreux essais dans des milieux réactionnels hydroalcooliques en présence d'agents alcalins variés KOH, NaOH, CO_3K_2, CO_3Na_2, pyridine, pipéridine. Les meilleurs rendements, qui atteignent 40 %

en produit pur ont été obtenus par la méthode suivante :

Mode opératoire. — 44 g (0,5 mol) d'acide pyruvique sont neutralisés à l'aide d'une solution aqueuse de KOH à 20 % et l'on ajoute 180 g (1,5 mol) d'acétophénone, puis une solution de 35 g de KOH dans 500 ml de méthanol. Dans ces conditions, le milieu réactionnel est homogène. On laisse 48 h en contact à la température ordinaire, puis on neutralise exactement à l'aide d'acide sulfurique 1/5e, filtre le précipité de sulfate de potassium et chasse l'alcool méthylique par distillation sous pression réduite. Le résidu aqueux franchement acidifié est agité avec de l'éther qui dissout la fraction organique. On lave la couche éthérée à plusieurs reprises avec de l'eau pour éliminer l'acide pyruvique en excès, puis on l'agite avec une solution de bicarbonate de potassium qui retient l'acide γ-cétonique. On reprécipite ce dernier par acidification et on l'extrait avec de l'éther. Le solvant évaporé abandonne un résidu cristallisé que l'on purifie par lavage avec un peu d'éther.

Les acides γ-cétoniques ainsi obtenus sont titrables par la soude, ce qui permet la détermination de leur poids moléculaire.

Analyses : $R = CH_3$, F 130° ($C_{11}H_{12}O_4$), calculé %, C 63,5; H 5,77; P. M. 208; trouvé %, C 63,0; H 5,87; P. M. 209,1.

$R = C_2H_5$, F 142° ($C_{12}H_{14}O_4$), calculé %, C 64,8; H 6,3; P. M. 222; trouvé %, C 64,88; H 5,38; P. M. 222.

Ces composés dissous dans un excès de soude 1/10e à température ordinaire régénèrent l'acétophénone et l'acide α-cétonique.

La fonction γ-cétonique réagit normalement avec l'hydroxylamine et la semicarbazide. Elle conduit aux oximes et semicarbazones; la fonction acide permet la détermination du poids moléculaire.

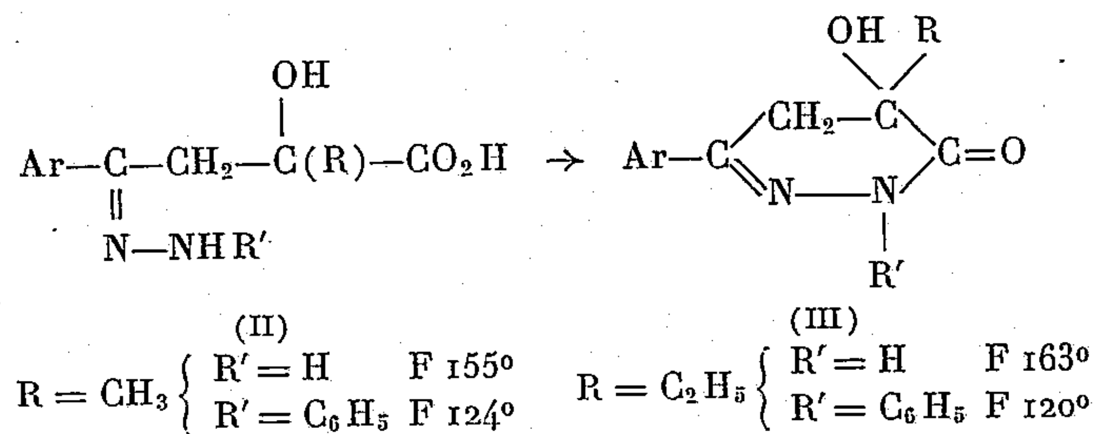
Oximes : $R = CH_3$ ($C_{11}H_{13}O_4N$); F 87°; P. M. 223.

$R = C_2H_5$ ($C_{12}H_{15}O_4N$); F 150°; P. M. 237.

Semicarbazones : $R = CH_3$ ($C_{12}H_{15}O_4N_3$), F 194°; P. M. 265.

$R = C_2H_5$ ($C_{13}H_{17}O_4N_3$), F 226°; P. M. 279.

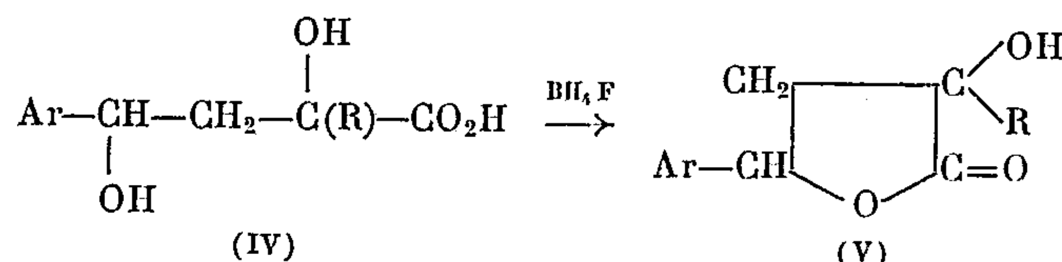
L'action de l'hydrazine et de la phénylhydrazine est par contre plus complexe. En effet les hydrazones (II) n'ont pas été isolées; elles sont immédiatement cyclisées en dérivés de la tétrahydropyridazone (III) ne présentant plus de carboxyle libre.



$R = CH_3 \begin{cases} R' = H & F\ 155° \\ R' = C_6H_5 & F\ 124° \end{cases}$ $R = C_2H_5 \begin{cases} R' = H & F\ 163° \\ R' = C_6H_5 & F\ 120° \end{cases}$

L'hydrogénation des acides γ-cétoniques α-hydroxylés au moyen du borohydrure de potassium en milieu bicarbonaté, conduit par réduction du groupe-

ment carbonylé, aux acides $\alpha.\gamma$-dihydroxylés (IV) qui se lactonisent instantanément en hydroxylactone (V).



La détermination du poids moléculaire de ces acides est possible par ouverture du cycle en milieu alcalin titré et dosage de l'alcali consommé.

Analyses : R = CH_3, F 63°, ($C_{11}H_{12}O_3$), calculé %, C 68,7; H 6,25; P. M. 192; trouvé %, C 67,3; H 6,22; P. M. 191,5.

R = C_2H_5, F 67°, ($C_{12}H_{14}O_3$), calculé %, C 69,8; H 6,8; P. M. 206; trouvé %, C 69,2; H 6,81; P. M. 207,5.

Les réactions de formation aussi bien des tétrahydropyridazones que des phénylbutanolides sont pratiquement quantitatives, elles sont susceptibles d'être envisagées comme mode de préparation de ces corps.

(*) Séance du 23 juin 1958.

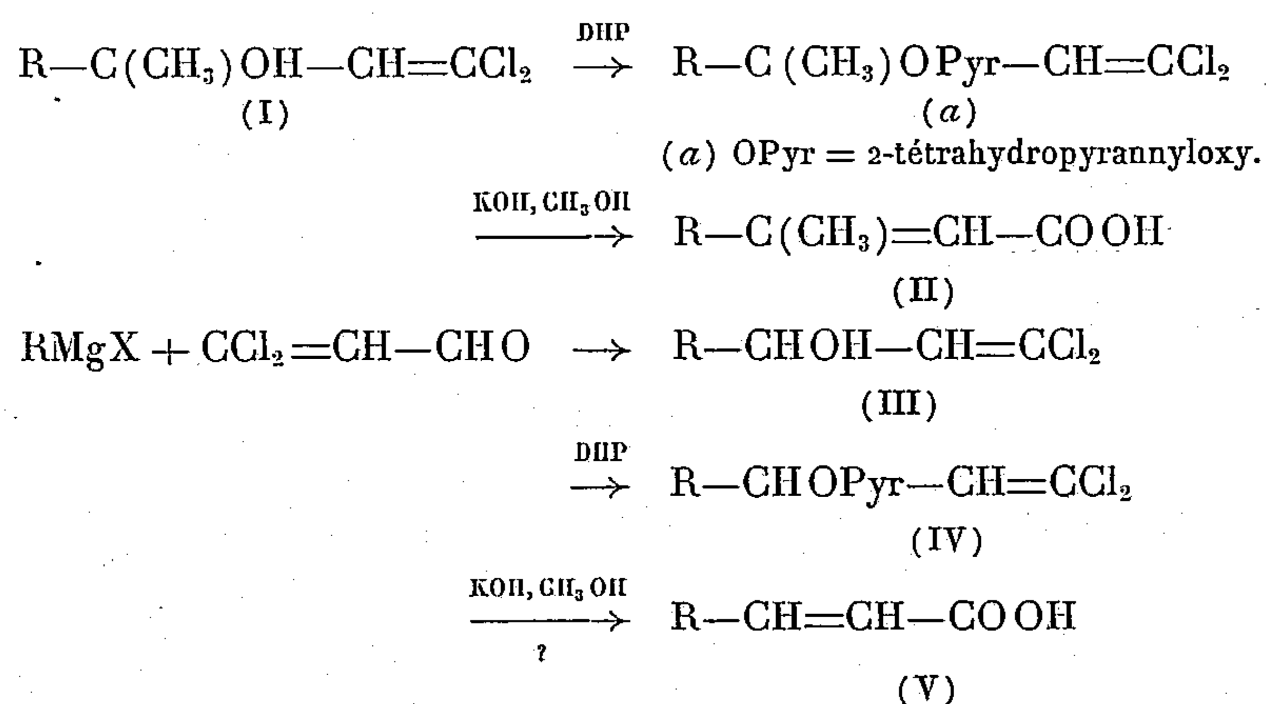
(1) P. Cordier, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 1440.
(2) *Ibid.*, 205, 1937, p. 918.
(3) *Ibid.*, 209, 1939, p. 49.
(4) *Ibid.*, 225, 1947, p. 388.
(5) P. Cordier, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 151.
(6) Mme M. Kristensen-Reh, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 882
(7) Mme M. Kristensen-Reh, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1885.
(8) I. Malalel, *Thèse Doctorat Pharmacie*, Strasbourg, 1955.
(9) J. Kristensen, *Ibid.*, 1955.
(10) M. Mayer, *Ibid.*, 1955.
(11) W. Hathout, *Ibid*, 1956.
(12) Simon, *Bull. Soc. Chim.*, (3), 13, 1885, p. 335.
(13) J. Schreiber, *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 494.

(Laboratoire de Pharmacie chimique de la Faculté de Pharmacie de Strasbourg.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la transformation des alcools secondaires β.β-dichlorovinyliques en acides éthyléniques.* Note (*) de MM. **Marc Julia** et **Jacques Bullot**, présentée par M. Marcel Delépine.

A partir de dichloracroléine et de magnésiens, de nombreux alcools secondaires ont été préparés. Après éthérification on étudie l'action des alcalis qui conduit dans certains cas à des acides éthyléniques. Les alcools provenant de magnésiens acétyléniques sont transposés directement en milieu acide en acides deux fois conjugués.

Il a été récemment montré [1] que les alcools dichlorovinyliques tertiaires (I) après protection de la fonction alcool par le dihydropyranne (DHP) donnaient sous l'action de la potasse méthanolique les acides éthyléniques (II). Nous avons essayé d'étendre cette réaction au cas des alcools secondaires (III) afin d'obtenir, par l'intermédiaire des éthers tétrahydropyranniques (IV), les acides à chaîne droite (V).



$$R-C(CH_3)OH-CH=CCl_2 \xrightarrow{DHP} R-C(CH_3)OPyr-CH=CCl_2 \;(a)$$
(I)

(a) OPyr = 2-tétrahydropyrannyloxy.

$$\xrightarrow{KOH, CH_3OH} R-C(CH_3)=CH-COOH \;(II)$$

$$RMgX + CCl_2=CH-CHO \longrightarrow R-CHOH-CH=CCl_2 \;(III)$$

$$\xrightarrow{DHP} R-CHOPyr-CH=CCl_2 \;(IV)$$

$$\xrightarrow[?]{KOH, CH_3OH} R-CH=CH-COOH \;(V)$$

La β.β-dichloracroléine a été préparée en modifiant la méthode connue [2], qui partait de l'oxyde de butyle et de vinyle; nous avons condensé l'oxyde d'éthyle et de vinyle avec le tétrachlorure de carbone en présence d'azodiisobutyronitrile [3] et hydrolysé le produit d'addition par l'eau bouillante; il suffit ensuite d'entraîner à la vapeur, d'extraire et de distiller l'aldéhyde, ce qui évite la purification par l'intermédiaire de la combinaison bisulfitique [2]. Nous avons préparé les carbinols (III) par action de la dichloracroléine sur les magnésiens correspondants (tableau I). Les carbinols sont généralement instables et sont conservés sur hydroquinone à 0° C.

TABLEAU I.

R.	É (°/mm).	F (°C).	n_D t (°C).	Rdt (%).
CH_3	71/12	–	1,4802 (20,5)	84,5
C_2H_5	97/27,5	–	1,4822 (15)	70
C_6H_5	–	57, litt. 57 [4]	–	70
p-$C_6H_4OCH_3$	116/0,08	–	1,5775 (21)	33,5
$CH_2=CH$	80/10	–	1,4952 (21)	69,8
n-$C_4H_9-C\equiv C$	76/0,04	–	1,4985 (19)	97
(cyclohexényl)$-C\equiv C$	129/0,05	–	1,5577 (18)	63
$C_6H_5-C\equiv C$	–	65	–	73,5
$HC\equiv C$	44/0,1	–	1,5070 (21)	36
Glycol (VI)	–	134-135	–	61

Le glycol (VI) figurant dans ce tableau est celui correspondant au dimagnésien de l'acétylène : $CCl_2{=}CH{-}CHOH{-}C{\equiv}C{-}CHOH{-}CH{=}CCl_2$.

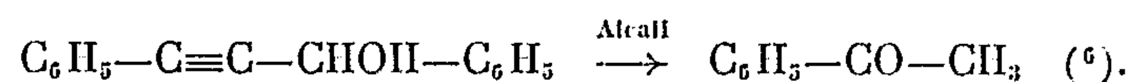
Les éthers tétrahydropyranniques de ces alcools ont été préparés comme ceux des alcools (I), par action du dihydropyranne en présence de quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré [5]; après repos quelques jours à la température ordinaire on obtient l'éther avec un bon rendement (tableau II).

TABLEAU II.

R.	É(°/mm).	$n_D(t°)$.	Rdt (%).
CH_3	108-109/11,5	1,4765 (21)	95
C_2H_5	118-119/10	1,4778 (18)	96
C_6H_5	113-114/ 0,275	1,5390 (15)	86,5
$p{-}C_6H_4OCH_3$	136-137/ 0,05	1,5690 (21)	25
$CH_2{=}CH$	124/11	1,4875 (19,5)	93
$n{-}C_4H_9{-}C{\equiv}C$	114/ 0,2	1,4943 (19)	89,5

Action des alcalis. — L'étude de l'action de la potasse méthanolique à l'ébullition sur ces éthers a été faite pour $R{=}CH_3$, C_2H_5, C_6H_5, $p{-}C_6H_4{-}OCH_3$, $CH_2{=}CH$, $n{-}C_4H_9{-}C{\equiv}C$. En quelques heures tout le chlore fut minéralisé, mais la réaction s'est montrée complexe. Dans le cas de $R{=}CH_3$ et $R{=}C_2H_5$ nous avons obtenu les acides attendus : respectivement l'acide crotonique, F 72°(20,2 %) et un mélange d'acides penténoïques identifiés par hydrogénation en acide valérique (amide, F 106°).

Dans les autres cas la majeure partie des produits de réaction est constituée par une fraction neutre complexe, donnant une ou plusieurs dinitro-2.4-phénylhydrazones, dont la composition a pu être déterminée dans le cas de $R{=}C_6H_5$ où l'on a identifié de l'acétophénone (54 %), la fraction acide étant de l'acide benzoïque (4,7 %), et de $R{=}n{-}C_4H_9{-}C{\equiv}C$ où l'on a identifié de l'hexanone-2, la fraction acide étant de l'acide valérique provenant vraisemblablement de la coupure de cette cétone. L'action d'un seul équivalent de l'alcali sur les éthers (IV) n'a pas donné le dérivé chloracétylénique comme c'était le cas pour les éthers tertiaires mais a provoqué déjà une modification plus profonde de la molécule. La sensibilité aux alcalis des alcools secondaires a d'ailleurs déjà été constatée dans le cas :



$$C_6H_5{-}C{\equiv}C{-}CHOH{-}C_6H_5 \xrightarrow{\text{Alcali}} C_6H_5{-}CO{-}CH_3 \quad (^6).$$

Action des acides. — Il a été montré [7], [10], [4], que l'action des acides minéraux sur les carbinols (I) ($R{=}CH_3$, $R{=}n{-}C_4H_9{-}C{\equiv}C$) ne conduit pas aux acides (II) correspondants, mais que suivant les conditions employées ils sont récupérés inchangés ou déshydratés en diènes. Par contre les carbinols secondaires (III) où R = aryle [4] sous l'action d'un mélange d'acides chlorhydrique, acétique et d'eau donnent les acides cinnamiques correspondants. Il nous a semblé intéressant d'étudier le comportement des carbinols (III)

où $R = n\text{-}C_4H_9-C\equiv C$, $C_6H_5-C\equiv C$, (cyclohexényl)$-C\equiv C$, $HC\equiv C$ et enfin le glycol (VI). Dans les conditions de Nesmeyanov ([4]) on observe un peu de transposition en acide (V) mais surtout une réaction entièrement différente mettant en jeu la triple liaison et qui fera l'objet d'une prochaine publication. Mais en traitant les carbinols au reflux d'un solvant (alcool, dioxanne) en présence d'un peu d'acide sulfurique nous avons obtenu les acides (V) avec des rendements de 25 à 50 % (tableau III).

TABLEAU III.

R.	Rdt (%).	F(°C).
$n\text{-}C_4H_9-C\equiv C$	46	45 litt. 45 ([8])
$C_6H_5-C\equiv C$	44	149-150 litt. 148 ([11])
(cyclohexényl)$-C\equiv C$	26,5	119-120
$HC\equiv C$	36,5	94 litt. 94 ([9])
...	...	...
Glycol (IV)	37	120-121

Le glycol (IV) a donné l'octadiène-2.6 yne-4 dioïque-1.8.

Cette nouvelle méthode de préparation des acides à chaîne droite α-éthyléniques γ-acétyléniques nous semble pouvoir rendre des services. La méthode habituelle d'obtention de ces corps (condensation d'un acétylénique vrai sur l'épichlorhydrine et oxydation du carbinol obtenu $R-C\equiv C-CH=CH-CH_2OH$ soit directement soit en passant pas l'aldéhyde) donne en effet des rendements en général moyens. Par exemple nous avons obtenu l'acide (V) ($R=C_6H_5-C\equiv C$) en deux étapes avec un rendement global de 32,5 % compté sur le phénylacétylène alors que T. L. Jacobs qui a récemment employé l'autre méthode a obtenu un rendement de 14,2 % (II).

(*) Séance du 23 juin 1958.

([1]) M. JULIA et J. M. SURZUR, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 1626.
([2]) M. LEVAS, *Ann. Chim.*, 7, 1952, p. 697-731.
([3]) A. N. NESMEYANOV, R. KH. FREIDLINA et L. I. ZAKHARKIN, *Doklady Akad. Nauk. U.R.S.S.*, 97, 1954, p. 91-94 (*Chem. Abstr.*, 1955, p. 8793).
([4]) *Ibid.*, 99, 1954, p. 781 (*Chem. Abstr.*, 1955, p. 15797).
([5]) M. JULIA et J. M. SURZUR, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 1620.
([6]) G. R. LAPPIN, *J. Org. Chem.*, 16, 1951, p. 419.
([7]) Sir IAN HEILBRON, E. R. H. JONES et M. JULIA, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 1430.
([8]) Sir IAN HEILBRON, E. R. H. JONES et F. SONDHEIMER, 1949, p. 604.
([9]) *Ibid.*, 1947, p. 1589.
([10]) M. JULIA, *Ph. D. Thesis*, Londres, 1948.
([11]) T. L. JACOBS, D. DANKNER et A. R. DANKNER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 864

(*École Nationale Supérieure de Chimie*, 11, *rue Pierre-Curie*, *Paris*, 5e.)

GÉOLOGIE. — *Remarques sur l'orogénèse pyrénéenne pendant la période nummulitique*. Note (*) de M. **Jean-Philippe Mangin**, présentée par M. Charles Jacob.

J'ai résumé antérieurement les éléments de la série nummulitique du versant espagnol des Pyrénées occidentales pour les faciès néritiques; la présente Note complète cette description pour les faciès pélagiques et tire les conclusions de paléogéographie qui se dégagent de l'étude stratigraphique.

Très développé dans la région étudiée aux abords de la zone axiale, ce faciès comprend un Éocène inférieur complet sur du Maestrichtien. J'ai déjà indiqué la composition des niveaux Maestrichtien, Danien et Montien [1]. A ces niveaux succède :

1° *Le Landénien.* Soit calcaire comme dans le faciès néritique, soit marneux et de faciès flysch avec l'association à *Globorotalia angulata*, *G. æqua* et *G. elongata.* La phase régressive du Landénien supérieur est ici fort peu marquée par un flysch beaucoup plus gréseux avec *G. acuta* et *G. velascoensis.*

2° *Le Cuisien* figure dans cette série sous forme de flysch gréseux à *Globorotalia aragonensis* et *G. spinulosa* ou de calcaires à *Nummulites atacicus-globulus* comportant de nombreuses Discocyclines du groupe *archiaci* manifestement enchevêtrées par un courant assez violent en rapport certain avec le mouvement qui marque la fin de l'étage. Il peut y avoir là un mélange de faune cuisienne et lutétienne.

3° *Le Lutétien* est essentiellement de type flysch et se montre parfois transgressif sur l'Éocène inférieur; dans ce cas, un conglomérat de base est quelquefois visible. Ce flysch comporte six à huit barres de calcaires à *Alveolina elongata* et Nummulites du groupe *aturicus* avec des Algues calcaires. Les niveaux marno-schisteux de la partie supérieure m'ont fourni des Globigérines du groupe *linaperta* et *dissimilis* et *Porticulasphæra mexicana.*

Ce flysch authentique (épaisseur voisine de 1 000 m) passe vers le haut aux marnes de Pamplona par l'intermédiaire d'un épisode gréseux d'allure régressive. L'ensemble représente le Lutétien et l'« Auversien ».

La disposition des affleurements dans cette région permet de reconstituer une paléogéographie assez précise dont voici les grandes lignes : au Crétacé terminal, les terres émergées étaient représentées par le Massif de l'Ebre à l'emplacement de l'actuel bassin et par un socle aquitain, dépendance probable du Massif Central. Entre ces deux socles et leur bordure recouverte de sédiments épicontinentaux, fonctionnait une aire subsidente qui se remplissait de flysch et dont l'axe se situait alors un peu au Nord de la zone axiale actuelle; aucun des massifs qui la compose maintenant ne devait être émergé au moins à l'Ouest du méridien de Jaca.

Cette situation se poursuit à l'Éocène inférieur après un exhaussement d'ensemble dû très probablement au remplissage par le flysch de l'aire

subsidente. Les dépôts de flysch coupés de calcaires néritiques traduisent une sédimentation en mer peu profonde. A la fin du Cuisien se produit une déformation de type épirogénique à grand rayon de courbure, qui permet un démantèlement plus ou moins poussé des reliefs exondés ou non. Le Lutétien (s. l.) est transgressif sur le Massif de l'Ebre en voie d'enfoncement et le sillon subsident, qui se remplit de flysch, amorce une nette progression vers le Sud en raison sans doute de cet enfoncement. Pendant ce temps, sur les aires épicontinentales, le Lutétien est représenté par des calcaires néritiques. La situation est toujours la même au Bartonien et permet le dépôt de sédiments identiques dans le bassin de l'Adour et dans le bassin de l'Ebre. Les mouvements orogéniques, discrets jusqu'alors et limités, nous l'avons vu, à des déformations épirogéniques, s'intensifient et des éléments terrigènes plus grossiers apparaissent au début de l'Oligocène. L'émersion de la zone axiale (Massif basque, Massif d'Igounce et de Mendibelza, Massif à l'Ouest du Mont Perdu) doit être un fait dès l'Oligocène moyen, mais les grands mouvements de mise en place de ces massifs axiaux ont dû être un peu plus tardifs et suivre le dépôt des premiers conglomérats de démantèlement, dont la formation, on le sait, n'implique pas nécessairement de forts reliefs. L'orogénèse provoque l'effondrement du massif de l'Ebre qui servira désormais de réceptacle aux produits de glyptogénèse; au Nord de la zone axiale, le massif aquitain s'enfonce beaucoup moins, sauf dans la zone du flysch qui jalonne un sillon d'effondrement. Cette tectonique s'accompagne de cassures, transversales à l'axe de la chaîne, soulignées en zone épicontinentale par des venues de Trias diapirique.

La faible phase épirogénique entre Cuisien et Lutétien et la mise en place à l'Oligocène terminal, clairement démontrées sur le versant Sud des Pyrénées occidentales et centrales, sont corroborées, pour le domaine oriental, par les travaux récents des géologues espagnols qui ont montré la présence de Bartonien marin certain sous les poudingues de Montserrat, eux-mêmes plissés; l'âge de ces phases n'est nullement contredit par la disposition des affleurements nord-pyrénéens, malheureusement difficiles à raccorder entre eux en raison de leur dispersion sous la couverture récente. Notons, cependant, que la coupe de Biarritz, qui a servi en grande partie à construire l'hypothèse de la mise en place de la chaîne au Lutétien moyen, a révélé récemment (Lœblich, 1957) la présence d'une série complète du Maestrichtien au Landénien compris (« Paléocène » *pars auct.*). Ces résultats joints aux faits que le Lutétien inférieur ne peut être réellement décrit, puisque le Lutétien est partout transgressif et que toute la série nummulitique de Biarritz est plissée en concordance, permettent de placer cette célèbre coupe dans le système orogénique décrit ici.

D'autre part, il faut noter que les mouvements épirogéniques post-cuisiens (donc, peut-être, lutétiens inférieurs) ont eu pour effet entre

Vitoria et le Sud de Santander d'achever l'exondation, pratiquement réalisée au Cuisien, d'une zone de bassins qui a ensuite fonctionné comme aire de sédimentation continentale à la manière du bassin d'Aquitaine orientale; mais les conglomérats qui couronnent cette série continentale et qui n'apparaissent là qu'après le Ludien, soit au même moment que dans les zones purement marines, ont été fortement affectés lors du vrai paroxysme pyrénéen à l'Oligocène terminal (Mangin, 1956). Au reste, il y a beaucoup à dire sur la signification exacte des masses conglomératiques comme de leur valeur pour dater les mouvements orogéniques et il est évident que leur âge ne saurait être déduit sûrement du terrain sur lesquels ils reposent à moins d'une concordance stratigraphique absolue. Il convient également d'observer une prudente réserve quant à l'attribution stratigraphique de ces conglomérats par des fossiles continentaux intercalés au sein des masses détritiques et qui, souvent, ont été décrits sur place; ils exposent alors, selon le mot de l'Abbé Pouech, à propos justement du *Lophiodon* de Mirepoix ([2]) « au cercle vicieux qui consiste à déterminer les terrains par les fossiles et les fossiles par le terrain, tout à la fois ».

Ces quelques remarques sur l'orogénèse pyrénéenne au Nummulitique sont extraites d'un travail plus important dans lequel seront exposés tous les faits qui les ont amenées; bien qu'il soit tentant et relativement aisé de généraliser ces données fournies par une étude qui demeure régionale, leur application à l'ensemble de la chaîne reste, pour le moment, du domaine de l'hypothèse.

(*) Séance du 16 juin 1958.

([1]) Mangin, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1227.

([2]) *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 1886, p. 284.

GÉOLOGIE. — *Volcanisme occulte dans les grès d'Allevard (Permien) et dans le Houiller du Massif de Belledonne (Isère).* Note de M. **Alexander C. Tobi**, transmise par M. Léon Moret.

Les « grès d'Allevard » sont des formations détritiques continentales souvent rougeâtres qu'on trouve dans une partie du flanc ouest du Massif de Belledonne. Étant concordants sous le Trias et probablement discordants sur le Houiller, on les avait placés d'abord dans le Trias, puis plus récemment dans le Permien supérieur [M. Gignoux et L. Moret ([1])]. Des fossiles ont finalement été trouvés près de la base de ces « grès » : *Calamites Cisti* [P. Gidon ([2])], *Pseudovoltzia* (?) et *Cordaites* [P. Corsin et A. C. Tobi ([3])], l'ensemble indiquant un âge Permien inférieur.

Ces « grès d'Allevard », dont l'épaisseur ne dépasse pas 200 m environ,

consistent essentiellement en arkoses grises ou ocres et en schistes rouges violacés. Les grès proprement dits y sont rares. L'étude pétrographique fait poser la question de l'origine des minéraux dans ces sédiments. La forme irrégulière des grains et la présence de feldspath indiquent que le transport n'a pas été important. Pourtant, les grès d'Allevard appartenant au « rameau interne » de Belledonne (par exemple au Pré de l'Arc) ne contiennent guère les minéraux des amphibolites voisines. De plus, le quartz des schistes cristallins et des filons montre presque toujours une extinction roulante qui manque souvent dans le quartz des grès d'Allevard. Quelle autre source de ces minéraux pourrait-on indiquer à côté des schistes cristallins ? Une recherche dans les conglomérats permiens n'a jamais révélé un caillou de granite. Par contre, la solution de cette question semble être donnée par un petit caillou de rhyolite, trouvé dans une arkose grossière du Bout du Monde (Allevard). Il s'agit d'une roche microgrenue à phénocristaux bipyramidés de quartz, sans extinction roulante. Une étude microscopique de cette roche m'a permis de distinguer partout dans les arkoses de petits morceaux de la pâte et des phénocristaux. Parfois, le matériel de ces roches semble être presque uniquement de provenance rhyolitique. Jusqu'à maintenant, cette rhyolite, analogue à celles des Grandes Rousses [J. Lameyre ([4])], n'est pas connue en coulée dans le Massif de Belledonne.

Le Houiller comporte des sédiments continentaux gris ou noirs d'âge stéphanien A et, localement, westphalien D [*voir* M. Gignoux et L. Moret ([5])]. On y trouve des conglomérats (souvent à grands galets arrondis), des arkoses, des pélites schisteuses à muscovite, des ardoises, etc. Comme dans les grès d'Allevard, une étude microscopique des grès et arkoses a démontré presque partout la présence de fragments rhyolitiques. Leur quantité est variable et, en général, inférieure à celle des grès d'Allevard. En revanche, les « chapeaux houillers » de la Grande Lauzière et de la Roche Rousse contiennent des roches d'origine purement volcanique.

Sur la Grande Lauzière j'ai trouvé un tuf gris à cristaux anguleux de biotite et de zircon. En outre, on y rencontre des lydiennes qui, dans les formations continentales, apparaissent comme liées au volcanisme (probablement cinérites silicifiées). La présence probable de stilpnomélane dans la pâte de certaines roches noires rentrerait très bien dans cette même paragenèse [*voir* Pettijohn ([6])]. Les sédiments du Houiller du Massif de Belledonne sont souvent très durs à cause de la silification et, selon E. den Tex ([7]), ce processus serait d'âge triasique. Depuis que nous y connaissons des lydiennes, il semble plus logique de considérer cette silicification comme contemporaine du dépôt des sédiments et comme liée au volcanisme.

Le chapeau houiller de la Roche Rousse est également très intéressant

car l'étude microscopique y révèle presque toutes les roches depuis des tufs jusqu'à des agglomérats. D'après L. Moret [8] et E. den Tex [7] les galets dans les « conglomérats » seraient essentiellement des amphibolites et des roches ultrabasiques. Bien qu'on y trouve en effet beaucoup de galets d'apparence verte, le microscope montre que la pâte, ainsi que la plupart des galets, se composent de matériel rhyolitique. Il est à noter qu'ici ce matériel a souvent un grain plus gros qu'ailleurs, avec des paillettes de muscovite à disposition parallèle et des phénocristaux d'albite maclé selon des lois complexes [albite-Carlsbad, acline-ala (pseudo Manebach), rarement avec Baveno]. Ce dernier type de roche a été retrouvé dans des dykes, comme par exemple celui formant le sommet méridional de la Grande Lauzière. Peut-être les roches pyroclastiques serait-elles liées aux dykes et à l'un des granites, qui contiennent souvent des plagioclases maclés de la même manière ? E. Raguin [9] donne plusieurs exemples d'une telle relation dans le Carbonifère du Massif Central.

En résumé on peut dire qu'un volcanisme explosif, dont les traces sont souvent mal reconnaissables, a joué un rôle important dans une partie du Massif de Belledonne au cours du Permien et du Houiller.

(1) *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 853.
(2) *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 974.
(3) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 984.
(4) *C. R. Soc. Géol. Fr.*, 1957, p. 157 et *Trav. Labor. Géol. Grenoble*, 34, 1958, p. 83-152.
(5) *Géologie Dauphinoise*, Masson, 1952.
(6) *Sedimentary Rocks*, 1949.
(7) *Leidse Geol. Mededel. Deel*, 15, 1950, p. 1-204.
(8) *C. R. Soc. Géol. Fr.*, 1945, p. 58-60.
(9) *Géologie du granite*, 1957.

RADIOMÉTÉOROLOGIE. — *Sur la variabilité des conditions troposphériques déterminée par des considérations radioélectriques*. Note de MM. **Michel Anastassiades** et **Paraskevas Paraskevopoulos**, présentée par M. Eugène Darmois.

L'île de Théra est reliée à l'île de Crête par un faisceau hertzien fonctionnant sur 1750 Mc/s avec un parcours purement maritime de 120 km.

Nous avons antérieurement indiqué [1] quelques facteurs météorologiques pouvant influencer l'intensité du champ reçu. Il résulte de cette étude que, vu la longueur du parcours, sa nature et la fréquence utilisée on a été amené à admettre que le vecteur champ reçu pouvait être la composante d'un nombre n de vecteurs d'amplitudes et des phases quelconques.

Cabessa [2] en examinant un grand nombre d'enregistrements du champ obtenus aussi bien à Théra qu'à Héraklion (Crète) a pu constater que les courbes expérimentales de la distribution du champ suivaient bien la loi de Rayleigh tant pour le cas d'une réception avec diversité d'espace que pour le cas d'une réception simple. Les courbes que Cabessa a tracées se rapportent à des périodes de temps variant de quelques jours à quelques semaines.

Or, d'après Norton [3], la distribution Rayleigh est applicable à des périodes d'observations supérieures à une certaine limite, laquelle est d'autant plus courte que la fréquence est plus élevée. Étant donné la fréquence ci-dessus indiquée, nous avons voulu déterminer la plus courte période de temps pendant laquelle la distribution de Rayleigh serait vérifiée.

En entreprenant cette détermination nous avons vite constaté que les enregistrements ordinaires étaient inutilisables à cause du tassement des données pour les courtes périodes de temps. Nous avons donc monté, à côté des enregistreurs classiques, un autre enregistreur spécial ayant une vitesse d'enregistrement très rapide (67 cm à la minute).

De cette façon on pouvait étaler les données et tracer les courbes expérimentales de la distribution du champ pour des périodes de temps allant jusqu'à une fraction de minute. Un atténuateur réglable permettait la graduation de la bande en décibels avec une précision supérieure à celle de la bande ordinaire.

Le dispositif à déroulement rapide nous a permis d'enregistrer le champ reçu à Théra pendant plusieurs mois et à des moments où il prenait une forme typique. Nous avons pu de cette façon avoir des enregistrements rapides correspondant à des perturbations profondes ou à des périodes calmes, aussi bien que pendant des périodes caractéristiques quand on passait d'un régime calme à un régime troublé et *vice versa*. On a pu également avoir des données étalées correspondant à des périodes d'évanouissements rapides ou lents.

Toutes ces données nous ont permis de tracer une série de courbes pour des périodes de temps allant de 1 mn à 1 h. On constate en général que la distribution du champ suit bien la loi de Rayleigh mais on s'écarte d'une façon très caractéristique de cette distribution dès qu'on descend à des périodes de temps inférieures à 10 mn.

L'écart est presque général pour ces courtes périodes de temps, mais devient plus prononcé dans le cas d'une réception troublée sans diversité. Bien entendu l'écart est d'autant plus grand que la période de temps devient plus petite, par exemple 1 mn. Au contraire, quand on trace les courbes pour les cas mixtes d'un passage par exemple du régime troublé au régime calme et *vice versa*, la période minimum de temps peut devenir bien

supérieure à 10 mn. De cette façon d'ailleurs s'expliquent les coïncidences presque parfaites des courbes expérimentales de Cabessa avec la courbe théorique de la distribution de Rayleigh.

L'étude précédente pourrait peut-être nous conduire à une méthode pour la détermination d'un paramètre intéressant en radiométéorologie. Étant donné qu'une distribution Rayleigh indique des conditions troposphériques aléatoires, on peut admettre qu'un écart à cette loi indique des conditions troposphériques invariables. On arrive de cette façon, en partant des déterminations radioélectriques, à déterminer la plus longue période de temps pendant laquelle la troposphère présente des caractéristiques invariables.

(1) *Ann. Télécommunic.*, 12, 1957, p. 177.
(2) *Onde Électrique*, 341-342, 1955, p. 714-727.
(3) NORTON, VOGLER, etc., *Proc. Inst. Rad. Engrs.*, 43, 1955, p. 1354.

PALÉONTOLOGIE. — *Sur la microstructure des parois calicinales chez* Thamnopora *Steininger*. Note de M. **JEAN LAFUSTE**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Parmi de nombreuses colonies de *Thamnopora* de diverses provenances nous avons rencontré des spécimens particulièrement bien conservés, permettant de bonnes observations en plaques minces. [*Thamnopora cervicornis* (Blainville), du Frasnien de Roly et Boussu-en-Fagne, Belgique; *T. proba* Dubatolov, du Dévonien moyen de Russie; *T.* cf. *dubia* (Blainville), de l'Eifelien du Gerolstein; *T.* cf. *marucchiensis* Le Maître, du Dévonien moyen du Sud-Oranais.]

Les colonies branchues de *Thamnopora* sont constituées de polypiérites qui croissent verticalement dans la zone axiale, puis s'infléchissent pour déboucher à l'extérieur sous un angle variable, parfois presque perpendiculairement à l'allongement des rameaux. L'axe des polypiérites est arqué. Il en résulte que les coupes transversales des individus constituant les colonies sont, au centre, perpendiculaires à l'allongement général et deviennent tangentielles à celui-ci à la partie tout à fait externe.

Au centre des colonies, les coupes longitudinales et transversales des parois présentent le même aspect : une bande médiane claire, parfois chargée de granulations noirâtres, limitée par deux liserés noirs, et, de part et d'autre, deux bandes de fibres accolées, sensiblement perpendiculaires à la lame médiane (*fig.* 1 et 2). La similitude des coupes longitudinales et transversales indique qu'il s'agit d'une couche médiane flanquée de deux couches fibreuses. En lumière polarisée la lamelle médiane (éteinte

sur les figures) apparaît optiquement homogène sur de grandes étendues. Les fibres se montrent groupées en faisceaux, quelquefois faiblement divergents.

Ce type de microstructure correspond à celui qui a été précisé par H. D. Swann [1] chez *Favosites*. Il a d'ailleurs été plus ou moins bien décrit par de nombreux auteurs.



Fig. 1.



Fig. 2.

Fig. 1. — *Thamnopora cervicornis* (Blainville). Frasnien, Boussu-en-Fagne (coll. Lafuste, plaque Tham-4-L1). 18. Lumière polarisée.

Fig. 2. — *Thamnopora cervicornis* (Blainville). Frasnien, Roly (coll. Lafuste, plaque Tham-3-T5). 17. Lumière polarisée. Au bas de la figure, section transversale des murailles ayant le même aspect que la section longitudinale de la figure 1. En A, l'extinction de certaines fibres met en évidence la disposition en « jet d'eau ».

Vers l'extérieur de la colonie, il y a modification plus ou moins rapide de cette disposition. La lame médiane, s'épaississant irrégulièrement, présente en coupe longitudinale des constrictions en dents de scie, qui finissent elles-mêmes par s'estomper. Au cours de cet épaississement, la calcite cristallisée en plages homogènes est remplacée par une microstructure fibreuse qui s'instaure d'une manière presque insensible : en coupe longitudinale, les fibres divergent « en jet d'eau » de part et d'autre d'un plan fictif, en prolongement du trajet de la lame médiane. Sur ces fibres incurvées s'implantent latéralement des fibres sub-parallèles, perpendiculaires à la direction générale des parois, identiques à celles qu'on observe dans la partie axiale des colonies.

En section transversale, les parois ainsi modifiées ont perdu les deux bordures noires de la lame médiane : on ne voit plus que des fibres accolées, qui aboutissent normalement aux cavités calicinales. La partie médiane des murailles, devenue fibreuse, montre parfois des groupements de fibres en faisceaux un peu divergents, particulièrement visibles en lumière polarisée.

Le passage d'un type de microstructure à l'autre peut se produire à plus ou moins grande distance de l'axe des colonies. Chez *T. proba*, il a lieu particulièrement tôt, au tiers de la distance séparant l'axe de la périphérie.

En section longitudinale, la structure histologique fibreuse « en jet d'eau » de la partie périphérique des colonies de *Thamnopora* a un aspect analogue à celui des trabécules classiques de beaucoup d'autres Madréporaires, lorsqu'elles sont recoupées longitudinalement. Mais il convient de rappeler que les trabécules sont des éléments à section plus ou moins circulaire, bien individualisés, et que c'est par leur union qu'elles constituent des squelettes. Au contraire, ici il y a continuité parfaite tout autour des cavités calicinales, sans qu'on puisse discerner des centres de divergences.

Chez *Favosites*, les murailles possèdent en tous les points des colonies une microstructure analogue à celle qui s'observe dans la partie médullaire des branches de *Thamnopora*. On ne peut s'empêcher de voir là l'indice d'une relation entre ces deux genres, sans qu'il paraisse possible, pour le moment, d'en tirer des conséquences définitives.

M. Lecompte (2) a décrit chez *Thamnopora cervicornis*, au milieu des murailles, une « fissure axiale », claire, qui « s'élargit très fortement à l'extrémité distale des parois »; mais la « structure en barbe de plume » qu'il a figurée, ne correspond pas au trajet des fibres que nous décrivons ici. Il s'agit très probablement de limites de zones d'accroissement successives de ces fibres.

(1) *Bull. Geol. Soc. America*, 52, n° 12, part 2, 1941, p. 1975.
(2) *Mém. Mus. Roy. Hist. Nat. Belgique*, Mém. n° 75, 1936, p. 9-36.

(*Laboratoire de Géologie, Faculté des Sciences, Paris.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Chromosomes* de Pseudotsuga Douglasii *Carrière*. Note (*) de Mme **Durrieu-Vabre**, présentée par M. Henri Gaussen.

Le nombre chromosomique de *Pseudotsuga Douglasii* Carr. étant peu certain, cette Note montre de façon définitive, sans doute, que cette espèce possède 24 chromosomes, comme les autres Abiétacées. L'étude comparée de diagrammes indique l'origine des premières erreurs.

De nombreux travaux cytologiques ont établi, de façon certaine, que le nombre chromosomique de base chez les Abiétacées est $n = 12$. Cependant, dans cette famille, *Pseudotsuga Douglasii* Carr. avec $n = 13$ chromosomes et *Pseudolarix Kæmpferi* (Lindl.) Gord. avec $n = 22$ chromosomes (K. Sax et H. J. Sax, 1933) [1] constitueraient deux exceptions. En 1934, O. Langlet [2] comptait $n = 12$ chromosomes chez *Pseudotsuga Douglasii*, le replaçant ainsi dans le cadre chromosomique du groupe.

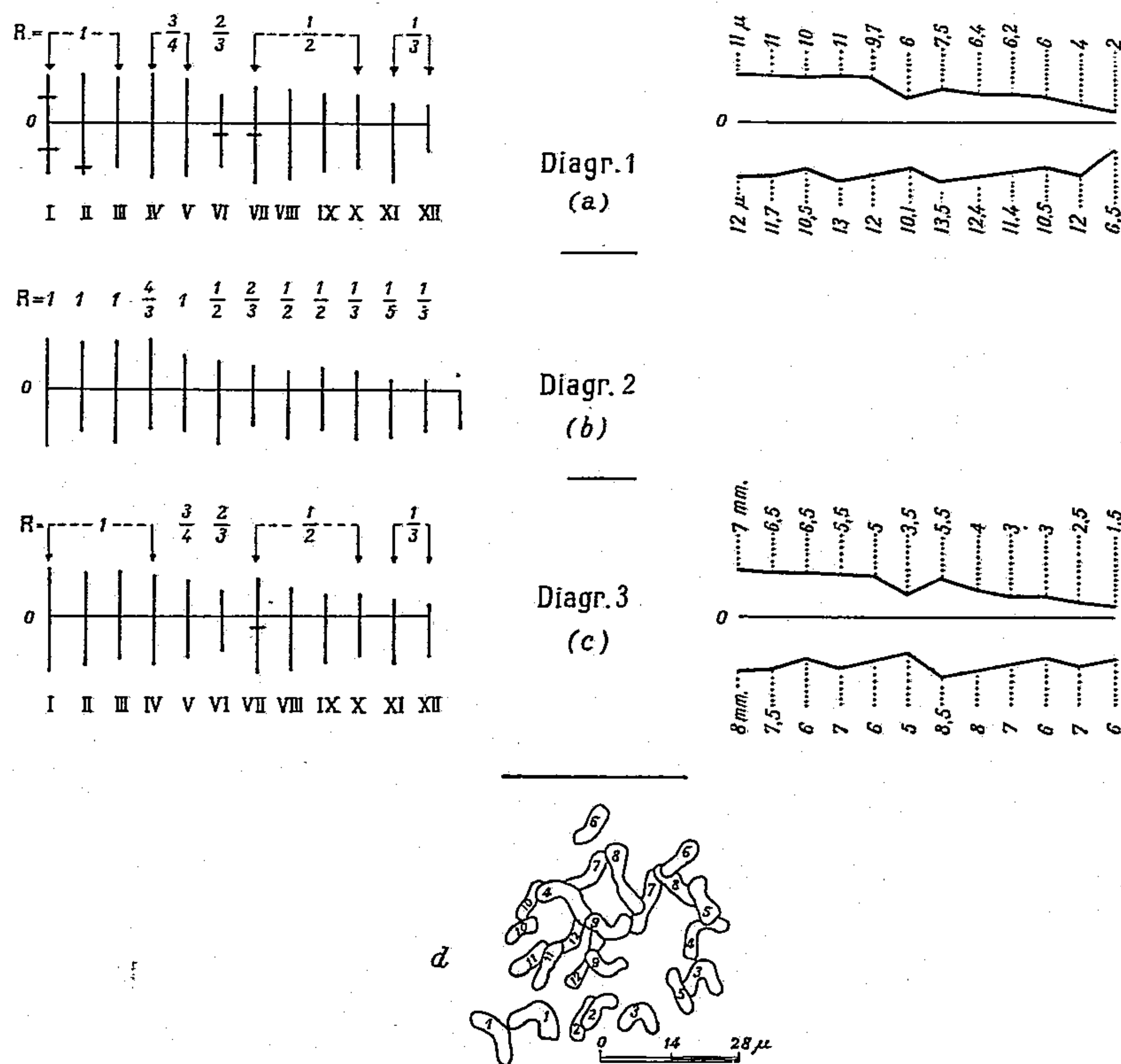


Fig. 1. — *a*. Diagramme 1; *b*. Diagramme 2; *c*. Diagramme 3; *d*. Plaque équatoriale de *Pseudotsuga Douglasii* Carr. prétraitée par le *p*-dichlorobenzène. (Dessin d'après photo.)

Le nombre chromosomique de ces deux genres étant douteux, j'ai repris leur étude, surtout celle de *Pseudotsuga Douglasii* dont je possédais un matériel abondant. Les observations ont été faites sur des écrasements de méristèmes radiculaires, prétraités par le *p*-dichlorobenzène ou la 8-oxyquinoléine et colorés par l'orcéine acétique. Le *p*-dichlorobenzène provoquant une contraction chromosomique intense facilite le comptage. La 8-oxyquinoléine provoquant un bon étalement de la plaque équatoriale permet une étude morphologique détaillée. La première de ces techniques m'a permis de dénombrer avec certitude 12 paires de chromo-

somes chez *Pseudotsuga Douglasii* (*fig.* 1 *d*), la deuxième d'établir le diagramme chromosomique de cette espèce (diagramme 1).

La longueur chromosomique est fonction de la température de prétraitement. Afin de ne pas mettre en cause ces variations de longueur, les mesures effectuées sur chacun des bras chromosomiques sont données sur ce diagramme sous forme de rapports (R). Le numérateur est la valeur approchée du bras le plus court, le dénominateur, celle du bras le plus long. Ainsi, chaque paire d'éléments est connue par un rapport simple et un numéro d'ordre. Les unités chromosomiques sont rangées sur le graphique par ordre de R décroissants et à l'intérieur d'une même gamme de rapports, par valeurs décroissantes des bras les plus courts. Les ordonnées de chaque ligne verticale correspondent à une valeur moyenne de chacun des bras chromosomiques représentée à l'échelle du diagramme 2, afin de rendre les comparaisons plus faciles. L'ordonnée o correspond à la position du centromère et les signes transversaux à celle des constrictions secondaires observées.

Le diagramme 1 montre que ces 12 paires de chromosomes se composent de : 3 paires $R = 1$ parfaitement isobrachiales; 3 paires presque isobrachiales, pour deux, $R = 3/4$ assez voisines de $R = 1$, et pour une, $R = 2/3$; 6 paires très nettement hétérobrachiales, pour 4, $R = 1/2$ et pour 2, $R = 1/3$. Parmi les chromosomes $R = 1/2$, notons que les valeurs exactes de chacun des bras du n° VII montrent que cette proportion est, en réalité, plutôt intermédiaire entre 1/2 et 2/3.

Le diagramme 2 est celui donné par K. Sax et H. J. Sax en 1933. Afin de faire les comparaisons nécessaires, au-dessus de chacun des éléments sont ajoutés les rapports, calculés d'après les mesures faites sur le diagramme lui-même. Des 13 chromosomes de ce diagramme, il y en a : 5 avec $R = 1$, 1 avec $R = 2/3$, 3 avec $R = 1/2$, 2 avec $R = 1/3$, 1 avec $R = 1/5$, enfin le treizième ayant un centromère terminal, ne peut être caractérisé par un rapport.

Les diagrammes 1 et 2 montrent l'un et l'autre la présence de cinq éléments isobrachiaux ou presque, et d'un élément $R = 2/3$ pouvant être considéré comme intermédiaire entre les isobrachiaux et les hétérobrachiaux nets.

Les deux diagrammes diffèrent par trois points :

1° le diagramme 2 présente 13 chromosomes; il y en a 12 seulement dans le diagramme 1;

2° deux chromosomes ont, dans le diagramme 2, des proportions qui ne se retrouvent pas dans le diagramme 1 : il s'agit de l'élément à centromère terminal et de celui $R = 1/5$;

3° la gamme chromosomique $R = 1/2$ comprend quatre unités dans le diagramme 1, trois seulement dans le diagramme 2. Ce chromosome VII,

qui ne se retrouve pas dans le graphique 2, possède en outre une constriction secondaire qui, en partant du centromère, se place à peu près au 1/5e du bras le plus long. Il semble donc probable que les différences entre les diagrammes 1 et 2 tiennent à la présence d'un élément peut-être très fragile se segmentant facilement au niveau du centromère. Il pourrait être formé de la somme des deux chromosomes particuliers du diagramme 2. Leur juxtaposition bout à bout reconstituerait une quatrième unité $R = 1/2$ (tendant vers $R = 2/3$), dont le centromère correspondrait au centromère terminal du 13e chromosome du graphique 2. Le centromère de l'élément connu à l'origine par $R = 1/5$ correspondrait à la constriction secondaire placée au 1/5e du bras le plus long.

Ainsi, le diagramme 2 se corrigerait en un diagramme 3 à 12 chromosomes, correspondant parfaitement au diagramme 1 : les courbes passant par les extrémités chromosomiques ont alors des formes très comparables d'un graphique à l'autre. Cependant, il ressort de très légères différences imputables sans doute au fait que les mesures faites sur l'article de K. Sax et H. J. Sax, ne peuvent avoir que des valeurs approximatives, comme le disent eux-mêmes les auteurs.

Il semble donc que cette espèce possède 12 chromosomes comme toute autre Abiétacée.

Un matériel malheureusement peu abondant me permet de dire que probablement *Pseudolarix Kæmpferi* possède aussi un nombre somatique de chromosomes de l'ordre de 24. Je ne peux encore donner le nombre exact, mais il est certain que ce genre possède aussi des chromosomes longs dont le plus grand nombre ont une forme en U plus ou moins parfaite et dont le nombre $2n = 44$ annoncé par K. Sax et H. J. Sax est certainement inexact. D'après le diagramme donné par ces auteurs pour cette espèce, il paraît donc possible d'admettre qu'elle possèderait aussi 12 paires de chromosomes à peu près isobrachiaux, dont 10 très fragiles comme celle de *Pseudotsuga* pourraient se scinder à l'écrasement, au niveau de leur centromère.

(*) Séance du 23 juin 1958.

(1) K. SAX et H. J. SAX, *J. Arnold. Arb.*, 14, 1933, p. 356-375.

(2) O. LANGLET, *Svenska skogsvardsföreningens tidskrift*, 32, 1-II, 1934, p. 87-110.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de la rindite sur la dormance de la Vigne* (Vitis vinifera *L.*). Note de MM. **Roger Pouget** et **Max Rives**, présentée par M. Lucien Plantefol.

La « rindite » accélère la levée de la dormance de la Vigne qui diminue normalement au cours de l'hiver. Cette action accélératrice diminue également et finit par s'inverser. En même temps, la toxicité du produit croît. Ceci suggère la présence d'un inhibiteur de croissance qui disparaît progressivement et que la « rindite » neutralise. La toxicité résulterait de l'excès de « rindite » après cette neutralisation.

Des expériences en vue de favoriser la reprise de la végétation de bourgeons de Vigne (*Vitis vinifera* L. variété Merlau) pendant la période de repos hivernal (dormance) ont été réalisées au moyen de « rindite ». Ce terme désigne un mélange de 7 parties de monochlorhydrine du glycol, de 3 parties

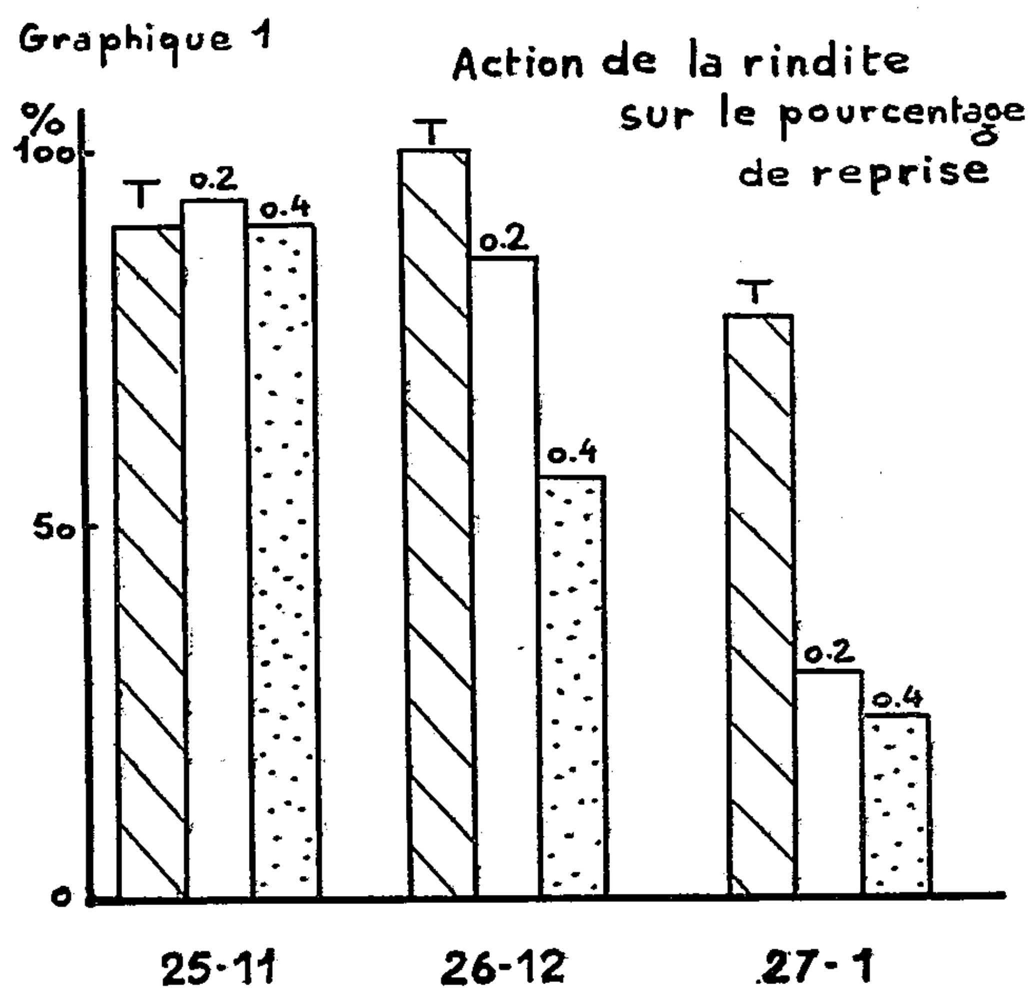


Fig. 1. — Pourcentages de reprise (bourgeons entrant en végétation) dans les lots témoins (T) et traités aux doses de 0,2 ml par litre de volume du récipient (0,2) et 0,4 ml/l (0,4). Ce pourcentage varie suivant l'époque du traitement : 25 novembre 1957 (25-11), 26 décembre 1957 (26-12), 27 janvier 1958 (27-1).

de dichlorure d'éthylène et de 1 partie de tétrachlorure de carbone. Barbier [1] a utilisé ce mélange pour activer la germination de tubercules de pommes de terre en dormance. Thorup [2] a récemment signalé son action sur la dormance hivernale du Hêtre.

Nous avons prélevé au champ des boutures comportant un seul bourgeon, sur les huit premiers nœuds de la base du sarment, les 25 novembre, 26 décembre et 27 janvier. Le traitement a été effectué en plaçant les

boutures dans un récipient hermétique à la température de 24° C pendant 48 h; doses : 0,2 et 0,4 ml par litre de volume du récipient. Plantation en position horizontale dans du sable, en serre : température 18 à 20° C. On a noté tous les deux jours le nombre de boutures entrées en végétation (débourrement). La date dite de débourrement à 50 % (DD 50) a été ensuite estimée par la méthode des « probits » ([3]) et utilisée comme critère d'entrée en végétation du lot.

L'examen du premier graphique montre que la « rindite » peut être toxique. Cette toxicité, inexistante lors du premier prélèvement, se manifeste légèrement au deuxième et devient très forte au troisième. Le calcul des χ^2 des répartitions montre que les pourcentages de toxicité sont statistiquement significatifs.

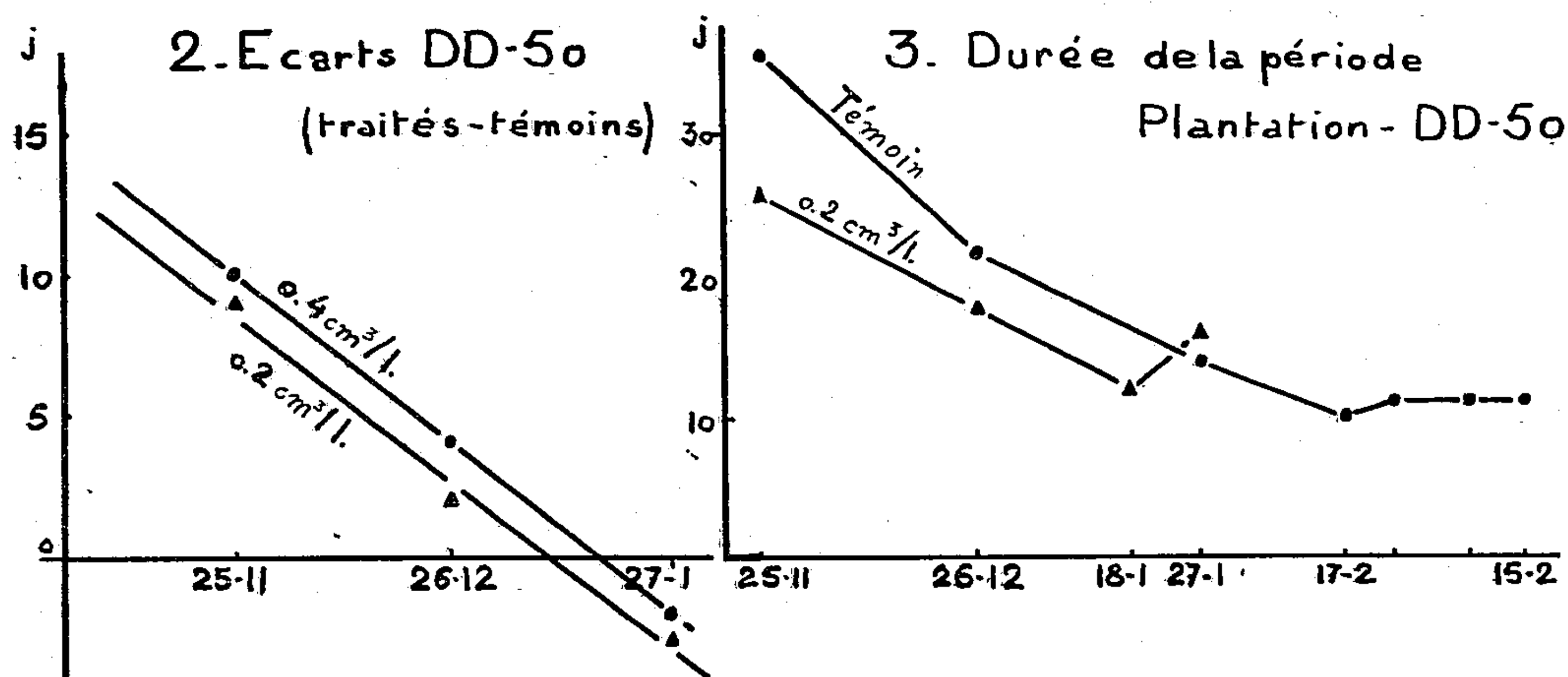


Fig. 2. — Variation en jours des écarts entre les dates de débourrement à 50 % (DD 50) des lots traités et des lots témoins en fonction de la date de prélèvement.

Fig. 3. — Variation en jours de la durée de la période écoulée entre la plantation et de la date de débourrement à 50 % pour les lots témoins (points) et pour les lots traités à la dose de 0,2 ml par litre de volume du récipient (triangles).

Le second graphique met en évidence une relation presque linéaire entre l'écart des DD 50 des lots traités et du témoin, et la date de prélèvement. Cet écart diminue à mesure qu'on s'approche de la date normale de la reprise de végétation des bourgeons laissés en place. Il devient négatif pour le dernier prélèvement. Par interpolation, on peut estimer que la date correspondant à un écart nul se situe autour du 16 janvier : elle marque une inversion de l'effet de la « rindite ».

Dans le troisième graphique, on voit d'une part, que pour les lots *non traités*, la durée de la période plantation-DD 50 tend vers une valeur constante atteinte vers le 30 janvier; d'autre part, que pour les lots *traités*, cette même durée passe par un minimum vers le 18 janvier, c'est-à-dire quelques jours avant.

La concordance entre ces trois dates permet d'affirmer que la fin de la dormance, définie par l'instauration d'une durée constante de la période plantation-DD 50 chez les boutures non traitées, peut être également définie par les deux autres phénomènes : inversion de l'effet de la « rindite », minimum de la durée de la période plantation-DD 50 pour les lots traités.

Au point de vue physiologique, il est remarquable que l'action décroissante de la « rindite » sur la dormance semble liée de manière inverse à sa toxicité. Tout se passe comme si, l'intensité de la dormance diminuant progressivement au cours de l'hiver, les facteurs qui la conditionnent protégeaient les tissus contre l'action toxique de la « rindite ».

(1) R. Barbier, *C. R. Acad. Agric.*, 40, 1954, p. 79.
(2) S. Thorup, *Physiol. Plantarum*, 10, 1957, p. 720.
(3) D. J. Finney, *Probit analysis*, Cambridge University Press, 1952.

(*Laboratoire de Viticulture, Centre de Recherches Agronomiques du Sud-Ouest, Pont-de-la-Maye, Gironde.*)

ZOOLOGIE. — *Dimorphisme tentaculaire chez une Actinie de la famille des Sagartiidæ. Comparaison avec le cas de* Diadumene cincta. Note (*) de M. **Jean-Pierre Dufaure**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Cette Actinie présente un dimorphisme tentaculaire analogue à celui connu chez les *Diadumenidæ*. Nous montrons dans cette Note préliminaire que les modifications du cnidome en rapport avec ce dimorphisme sont superposables dans les deux cas.

L'espèce étudiée est une Sagartiidæ; nous pensons qu'il s'agit de *Sagartia troglodytes* Price. La présence de tentacules atypiques est connue depuis longtemps chez cette espèce ainsi que chez une autre *Sagartiidæ : Actinothoe anguicoma* (1); les auteurs n'avaient cependant pas remarqué les particularités du cnidome résultant de ce dimorphisme, et de ce fait, n'avaient pas voulu rapprocher ce cas de celui connu chez les *Diadumenidæ* (1), (2), (3).

Le tentacule atypique est très aberrant. Si les tentacules typiques sont translucides et rayés verticalement de bandes noires, les atypiques, de calibre plus important, sont très opaques et d'une couleur beige uniforme. Ils ont le même comportement que ceux de *Diadumene*, à savoir un considérable pouvoir d'extension. Ils appartiennent aux verticilles internes de la couronne tentaculaire : premier et deuxième cycle. Pour un même individu leur nombre est élevé, souvent voisin de dix. La proportion d'individus porteurs de ces tentacules semble, malgré des données fragmentaires, plus élevée que pour la *Diadumene* vivant dans la même région (bassin d'Arcachon) (3). Un premier examen portant sur huit individus

révélait la présence de trois spécimens pourvus de tentacules atypiques, une deuxième observation portant sur 20 individus montrait cinq animaux atypiques : à peu près un Actinie sur trois est atypique, à l'époque considérée (avril et mai). Chez *Diadumene* on trouve au maximum un à deux atypiques pour dix individus. D'après des renseignements communiqués par P. Lubet, le tentacule atypique résulterait comme chez *Diadumene* de la transformation secondaire d'un tentacule typique.

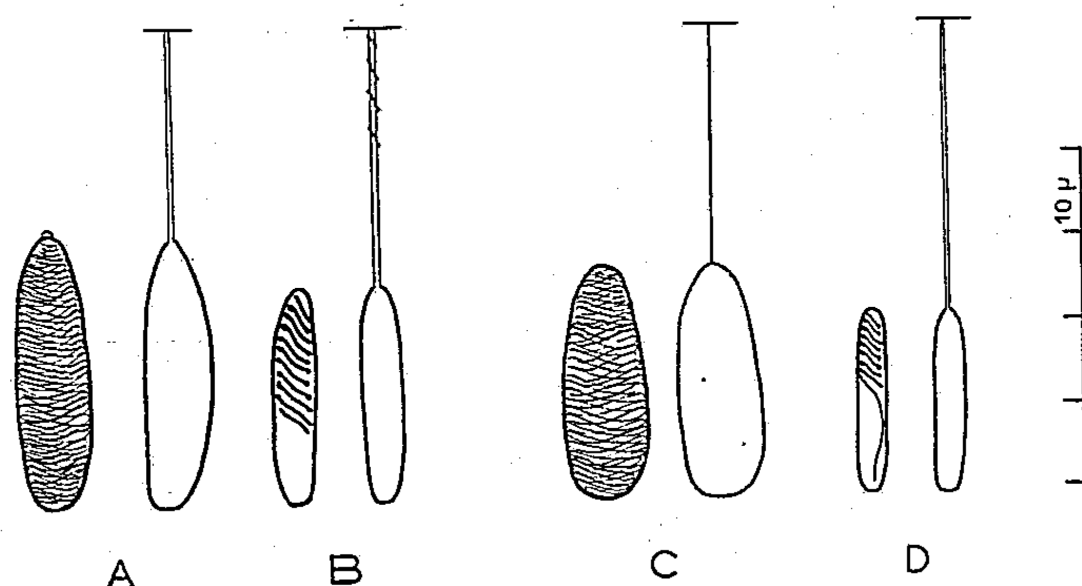


Fig. 1. — Nématocystes des tentacules atypiques de *Diadumene* et de *Sagartia*. A, atriches; B, holotriches (*Diadumene*); C, type 2; D, type 1 (*Sagartia*).

Le cnidome du tentacule typique est constitué de spirocystes nombreux, de basitriches et d'amastigophores microbasiques ([4]). Ces nématocystes se trouvent en très petit nombre dans le tentacule atypique ou sont absents; les spirocystes y sont rares. Par contre, deux types particuliers de capsules se rencontrent en grande abondance. Le type 1 est une catégorie de nématocystes qui, non dévaginés, ont le même aspect que les holotriches de *Diadumene* (*fig.* 1). La longueur de la capsule varie entre 18 et 24 µ; la taille moyenne est de 22 µ. Les nématocystes de type 2, non dévaginés, sont morphologiquement très semblables aux atriches de *Diadumene*; leur longueur varie entre 22 et 32 µ, la taille moyenne étant de 28 µ. Les tailles des deux types de nématocystes ont été comparées chez les deux espèces envisagées (*fig.* 2). Comme chez *Diadumene* la densité de ces nématocystes particuliers est remarquablement élevée. Leur dévagination est difficile à obtenir. Le tube nématocystique est très fin et d'observation malaisée. Il est isodiamétrique sur toute sa longueur (isorhizes). Il est prudent de dire que les nématocystes des deux catégories sont des atriches, car nous n'avons pu mettre en évidence d'épines sur le tube; cependant dans chacun des deux types, nous avons remarqué que certains tubes semblaient présenter une crête de disposition hélicoïdale, ce qui pourrait indiquer que ces nématocystes d'holotriches seraient devenus atriches.

Nous avons comparé la disposition des nématocystes particuliers dans le tentacule de *Sagartia troglodytes* à celle présentée par *Diadumene cincta*. Ceux de type 1, chez *Sagartia*, forment une seule couche, extrêmement dense, située à la limite externe du tentacule; ceux de type 2 se répartissent dans l'épaisseur de l'ectoderme, où ils ne forment pas une seule assise mais alternent irrégulièrement. La disposition est exactement identique chez *Diadumene*, où les holotriches occupent la périphérie de l'ectoderme, avec néanmoins une densité plus faible que chez *Sagartia*, et où les atriches se répartissent dans le reste de l'ectoderme tentaculaire.

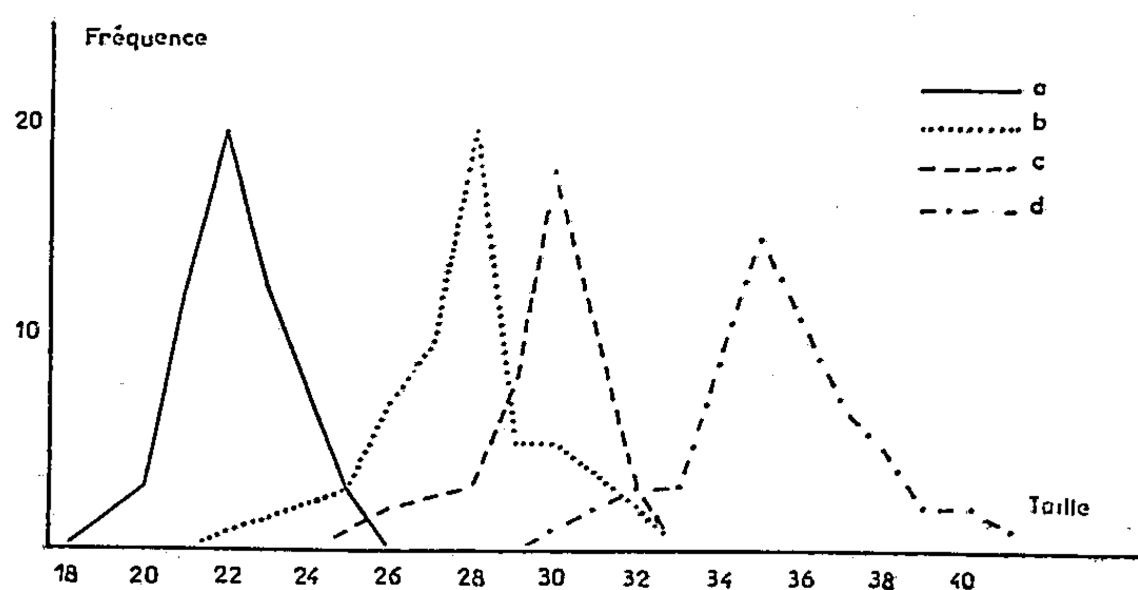


Fig. 2. — Comparaison des tailles des nématocystes (longueur de la capsule). *a*, type 1 ; *b*, type 2 (*Sagartia*). *c*, holotriche; *d*, atriche (*Diadumene*). Les tailles sont exprimées en microns. Les mesures portent sur 75 capsules, pour chacune des courbes.

Chez *Sagartia*, la plus forte densité de ces capsules particulières est rencontrée à l'extrémité du tentacule; l'ectoderme y est épaissi et il est littéralement bourré de nématocystes. Au fur et à mesure qu'on se rapproche de la racine du tentacule, la densité des nématocystes décroît régulièrement et dans la partie inférieure du tentacule seuls quelques stades de cnidogenèse ont été trouvés. La répartition est la même chez *Diadumene*.

Nous avons établi un parallèle entre le cnidome du tentacule atypique de *Diadumene* et celui de *Sagartia*. Il est remarquable de constater que pour deux espèces chez lesquelles les autres catégories de nématocystes sont assez différentes, le dimorphisme tentaculaire s'accompagne de la genèse d'un cnidome fort semblable quant à sa constitution et quant à sa répartition. Le dimorphisme tentaculaire connu chez les *Diadumenidæ* et les *Sagartiomorphidæ* a été retrouvé avec des modalités semblables chez une espèce de la famille des *Sagartiidæ*. Ce phénomène qu'on croyait très particulier pourrait avoir une généralité dont il importera de se préoccuper quant à sa signification et son éventuelle incidence sur la systématique des Actinies.

(*) Séance du 23 juin 1958.

([1]) T. A. Stephenson, *The British Sea-anemones*, *Ray Society*, 1935.
([2]) O. Carlgren, *Zool. Anz.*, 81, 1929, p. 109-113.
([3]) J. P. Dufaure, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2176.
([4]) O. Carlgren, *Lunds Universitets Arsskrift*, 36, 1940, p. 43.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Clermont-Ferrand.*)

ZOOLOGIE. — *La spermatogenèse de* Derocheilocaris remanei *Delamare et Chappuis* (*Crustacé Mystacocarida*). Note (*) de Mlle **Odette Tuzet** et **Antoinette Fize**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'ordre des *Mystacocarida* ne fut découvert qu'en 1943 par Pennak et Zinn ([1]) et les premiers Mystacocarides des côtes françaises furent récoltés à Sète en 1951 par Remane. Peu après Delamare et Chappuis ([2]) les trouvèrent très nombreux dans diverses stations de nos côtes.

Nous en avons récolté nous-mêmes de nombreux exemplaires dans le sable de la plage de Sète, ce qui nous a permis d'étudier leur spermatogenèse.

La spermatogenèse se fait pendant l'hiver; en effet, les mâles récoltés au mois d'août ne montrent que quelques spermatides au centre des ampoules, alors que les mâles trouvés en février renferment uniquement des spermatides âgées et des spermatozoïdes.

On ne peut parler chez *Derocheilocaris remanei* d'un vrai testicule, les follicules contenant les éléments de la spermatogenèse, qui occupent la région dorsale de l'abdomen, sont indépendants les uns des autres. Ils se montrent disposés en une double rangée et souvent en quinconce. Ils sont sphériques ou ovoïdes, mesurant de 20 à 25 μ dans leur plus grand diamètre. Une mince membrane les délimite. Elle peut présenter des noyaux allongés de 4 μ de long, noyaux relativement gros par rapport à ceux des éléments spermatiques.

Les ampoules contiennent généralement des éléments à peu près au même stade de la spermatogenèse (*fig.* 1). Tous ces éléments sont très petits; aussi n'avons-nous pu, jusqu'à présent, faire une analyse poussée des composants du cytoplasme, bien visibles cependant dans les spermatides. Les spermatogonies (*fig.* 2, *a*) ont un noyau sphérique, clair, à nucléole central, ne mesurant que 1 μ de diamètre. Les spermatocytes de premier ordre subissent un léger accroissement; ils atteignent 2 à 2,5 μ et leur noyau, plus chargé de chromatine que celui de la spermatogonie qui mesure 1,2 μ (*fig.* 2, *b*).

La première mitose de maturation montre, à la métaphase, un large fuseau aux extrémités duquel sont de beaux centrosomes (*fig.* 3, *b*). Nous n'avons pu observer tous les stades de la prophase de cette mitose, mais nous avons cependant vu des stades bouquets caractéristiques (*fig.* 3, *a*) ce qui nous permet de penser que la spermatogenèse de *Derocheilocaris remanei* ne diffère pas du type normal.

Les spermatocytes II (*fig.* 3, *d*), dont les noyaux reviennent à l'état interphasique, ont un aspect peu différent de celui des spermatocytes I; seule la taille moindre permet souvent de les différencier.

Par contre, les métaphases des deuxièmes mitoses de maturation se distinguent de celles des premières par leur fuseau plus étroit et leurs chromosomes plus denses. Les centrosomes sont toujours bien visibles (*fig.* 3, *e*).

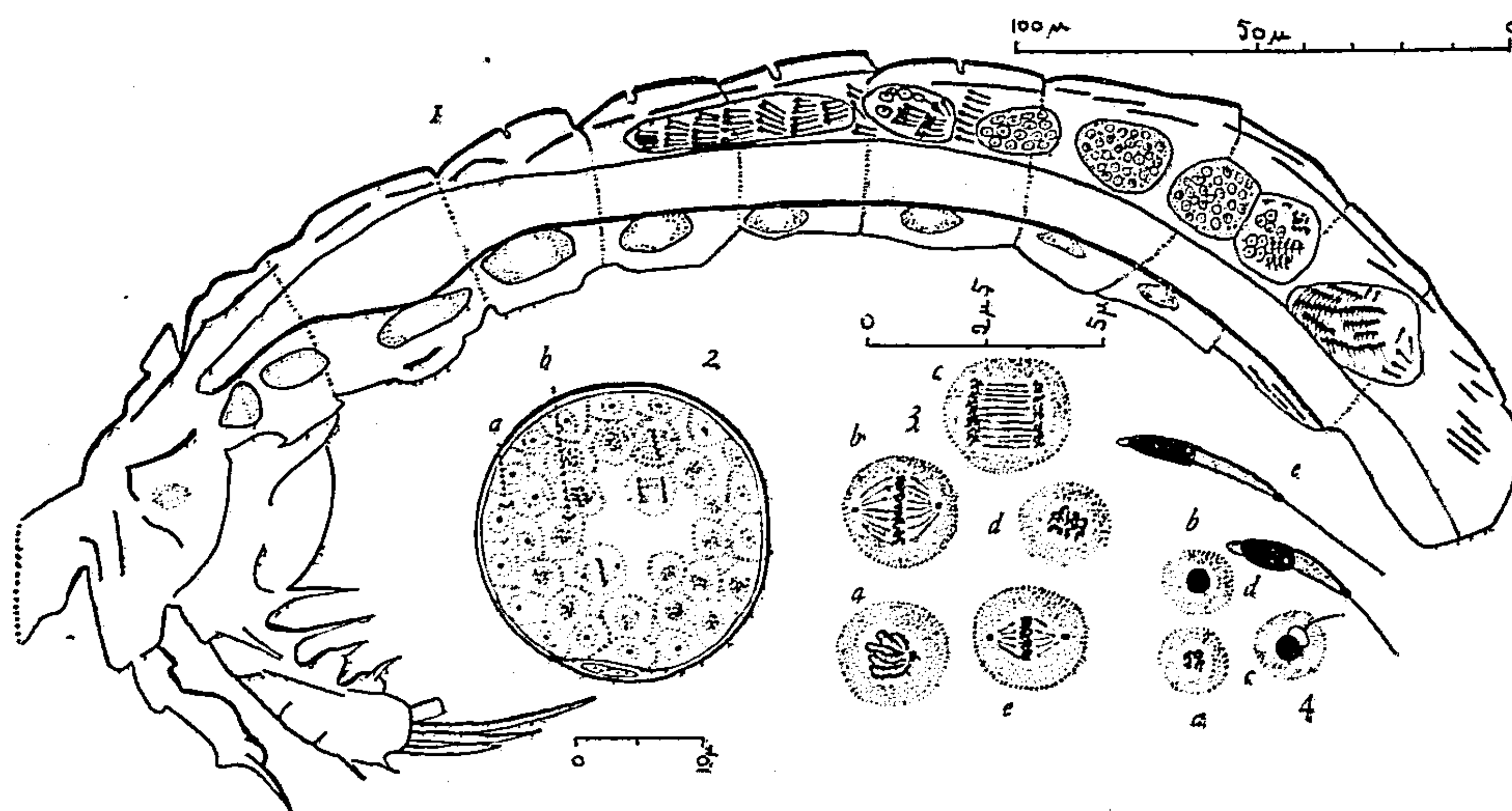


Fig. 1. — Coupe longitudinale montrant la disposition des follicules testiculaires.
Fig. 2. — Follicule avec spermatogonies périphériques (*a*) et spermatocytes I (*b*).
Fig. 3.
a, prophase de la première mitose de maturation; *b*, métaphase; *c*, anaphase; *d*, spermatocyte II; *e*, métaphase de la deuxième mitose de maturation.
Fig. 4.
a, *b*, *c*, *d*, divers stades de la spermiogenèse, *e*, spermatozoïde.

Les noyaux des spermatides, revenus au repos, ne mesurent que 0,6 à 0,7 μ. Ils sont sphériques et riches en chromatine (*fig.* 4, *a*). Les jeunes spermatides sont disposées sans ordre dans la lumière des follicules. Les noyaux deviennent pycnotiques et diminuent de taille, ne mesurant plus que 0,5 μ (*fig.* 4, *b*). A ce moment on peut, à la base de la tête chromatique, voir le segment mitochondrial discoïde et un court flagelle caudal (*fig.* 4, *c*). La tête s'allonge devenant ovoïde. Le segment intermédiaire subit aussi une élongation ainsi que le flagelle caudal (*fig.* 4, *d*). Le centrosome proximal est alors bien visible. Un acrosome en doigt de gant coiffe la partie antérieure de la tête chromatique.

Les spermatides, à ce stade, s'orientent dans les ampoules se plaçant parallèlement les unes aux autres et formant des lignes plus ou moins spirales (*fig.* 1).

En fin de spermiogenèse, les spermatozoïdes qui se sont formés dans la partie postérieure du Mystacocaride remontent, disposés en faisceaux, vers la partie antérieure de l'abdomen et le pore génital. Il y a alors formation d'une

poche, qui peut atteindre une taille beaucoup plus importante que celle des follicules et qui contient les spermatozoïdes. Ces derniers sont disposés en rangées régulières dans cette sorte de vésicule séminale (*fig.* 1).

Il est probable que cette dernière vient crever au niveau du pore génital et que les spermatozoïdes sont alors émis.

A la fin de son développement le spermatozoïde (*fig.* 4, *e*) montre une tête chromatique tronconique de 1,5 μ de long qui est coiffé d'un petit acrosome en doigt de gant. A sa base se tient le segment mitochondrial allongé, prolongé par le flagelle caudal, l'ensemble a une longueur d'environ 5,5 μ.

(*) Séance du 23 juin 1958.

(1) *Smithsonien Miscellaneous Collections*, 103, p. 1-11.

(2) *Comptes rendus*, 234, 1951, p. 437.

ZOOLOGIE. — *Sur la structure du complexe endocrine rétrocérébral de l'Araignée Mygalomorphe* Scodra (= Stromatopelma) calceata *Fabr.* (Theraphosidæ). Note (*) de M. **Roland Legendre**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La structure anatomique et histologique du complexe endocrine rétrocérébral des Araignées Labidognathes a fait l'objet de récentes recherches [R. Legendre, 1953 (1), 1954 (2), 1957 (3); M. Gabe, 1954 (4), 1955 (5); H. Kühne, 1957 (6)]; il n'en est pas de même des Araignées Orthognathes, pour lesquelles on admet la présence d'un complexe rétrocérébral sans cependant posséder de données certaines sur sa structure. Ayant pu nous procurer des exemplaires très bien fixés de la grande Mygale africaine *Scodra* (= *Stromatopelma*) *calceata* (Fabr.), nous avons tenté de combler cette lacune; ce sont les résultats de nos premières observations qui sont condensés dans cette Note.

Le système endocrine rétrocérébral de *Scodra* ne diffère pas essentiellement de celui des Labidognathes : les mêmes composants s'y retrouvent : deux paires d'organes de Schneider à fonction mi-nerveuse, mi-sécrétrice et une série de nerfs reliant ce complexe au cerveau.

Techniques. — Un mâle (adulte) et deux femelles (adultes) de *Scodra calceata* provenant de la région d'Abidjan (Côte d'Ivoire) ont été fixés sur place au liquide de Duboscq-Brasil puis conservés en alcool. Après une double inclusion à la celloïdine-paraffine, les exemplaires ont été débités en coupes sériées de 7,5 μ. Les coupes ont été colorées au trichrome de Prenant (hématoxyline ferrique, éosine, vert Lumière); des reconstitutions planes ont permis de préciser la structure de certains organes.

Les *premiers organes de Schneider* sont situés, comme chez les Labidognathes, sous les replis antérieurs de l'endosternite prosomatique; ils se prolongent même très à l'avant en adhérant à la paroi externe de l'artère

céphalique bien au-delà de la ramification donnant la branche descendante de l'aorte; ce fait est nouveau, car ce prolongement vers l'avant du premier organe de Schneider n'a pas encore été signalé chez des représentants du sous-ordre des Aranéomorphes.

L'histologie rappelle ce qui a été décrit chez les Labidognathes, le premier organe est enveloppé dans une mince gaine de tissu conjonctif banal qui délimite les cellules propres de cet organe, ces dernières sont essentiellement de deux types différents : des cellules nerveuses bipolaires typiques (à rôle incontestablement nerveux) et des cellules ganglionnaires dépourvues de ramification; ces dernières possèdent un cytoplasme riche en inclusions retenant le vert Lumière du trichrome de Prenant et dont le noyau nucléolé ne laisse aucun doute sur leur fonction sécrétrice; ces cellules élaborent un produit différant par ses affinités tinctoriales des produits de neurosécrétion cérébrale qui s'accumulent également entre les cellules du premier organe de Schneider.

Les *seconds organes de Schneider* sont, comme chez la plupart des Aranéomorphes (les *Salticidæ* mises à part), accolés à la paroi latérale du jabot aspirateur, juste en avant des premiers diverticules digestifs prosomatiques, leur taille est beaucoup plus réduite que celle des premiers organes.

Histologiquement, ces seconds organes diffèrent sensiblement de ce qui est connu chez les Labidognathes, car, bien que la majorité des cellules soient du type sécréteur, nous y avons relevé la présence de quelques cellules bipolaires typiques n'ayant manifestement aucune activité sécrétoire. Le second organe de Schneider conserve donc chez *Scodra* un rôle nerveux propre, alors que chez les Aranéomorphes il est toujours uniquement sécréteur.

L'innervation du complexe endocrine rétrocérébral de *Scodra* montre dans sa structure une nette simplification sur celle des Labidognathes; il existe une paire de nerfs principaux reliant les premiers organes de Schneider à la partie postéro-inférieure du syncérébron; ces nerfs sont de taille relativement forte et, dès leur sortie du cerveau, s'accolent à la paroi externe de la branche descendante de l'aorte qu'ils suivent jusqu'aux premiers organes.

Un nerf pharyngien innerve chaque second organe de Schneider : son origine est à chercher au niveau du ganglion rostral qu'il quitte en longeant la paroi latérale du tube digestif antérieur; en cours de route, ce nerf envoie des ramifications vers la musculature circulaire du jabot aspirateur.

Malgré nos recherches, nous n'avons pas rencontré de nerf interganglionnaire (reliant les premiers organes aux seconds), or cette formation existe chez la plupart des Aranéomorphes [bien que son existence soit mise en doute par H. Kühne ([6])]. Nous n'avons pas rencontré non plus

de nerf accessoire (allant de la partie postérieure du protocérébron aux premiers organes), cette formation existe également chez tous les Aranéomorphes.

Rapports avec la neurosécrétion cérébrale. — Nous avons rencontré de nombreuses cellules neurosécrétrices du type A dans le cerveau de *Scodra calceata*, il est fort vraisemblable que les produits de sécrétion de ces cellules se déversent par l'intermédiaire du nerf principal dans les premiers organes de Schneider.

Le complexe que nous venons de décrire fort sommairement est formé par le système nerveux sympathique pair. Il existe un sympathique dorsal impair formé, dans sa partie rétrocérébrale, par un nerf récurrent longeant dorsalement le tube digestif antérieur. Originaire de la région rostrale, ce nerf se renfle sur son trajet en plusieurs ganglions de faible importance et envoie des ramifications à la musculature dorsale du jabot aspirateur.

Conclusions. — L'étude d'exemplaires adultes de *Scodra* (= *Stromatopelma*) *calceata* (Fabr.) montre que, chez les Araignées Orthognathes Mygalomorphes, le système sympathique rétrocérébral est disposé suivant le même schéma que chez les Labidognathes. Les composants essentiels du système endocrine rétrocérébral s'y retrouvent (= sympathique pair), l'innervation paraît simplifiée, tout au moins chez les Mygales étudiées. Quant au sympathique impair, il semble identique dans les deux sous-ordres.

La taille relativement importante des premiers organes de Schneider semble être en rapport avec la longévité de ces grandes Mygales. On sait, en effet, que ces animaux peuvent vivre une dizaine d'années et subir des mues pendant la phase adulte, cependant le cycle vital exact de *Scodra* n'est pas connu [L. Berland, 1955 (7)]. Il semble bien que la taille et la forte activité sécrétoire des premiers organes de Schneider soient en rapport avec ce phénomène, ceci renforce notre opinion (R. Legendre, 1957) (3) selon laquelle les premiers organes de Schneider pourraient être homologués avec quelques certitudes aux *corpora allata* des Insectes qui semblent, d'après les données récentes (V. B. Wigglesworth, 1954) (8), jouer un rôle important dans les mues de croissance. Une étude de l'organe antérieur de *Scodra* est actuellement en cours.

Une autre particularité anatomique paraît digne d'être soulignée : c'est la structure mi-sécrétrice, mi-nerveuse des seconds organes de Schneider des Mygales (on sait que chez les Labidognathes ces organes sont uniquement sécréteurs); on peut admettre que chez les Mygalomorphes le sympathique pair rétrocérébral n'a pas subi une transformation aussi grande dans le sens sécréteur que chez les Aranéomorphes, ce qui peut être considéré comme le signe d'un plus grand archaïsme morphologique.

(*) Séance du 23 juin 1958.

(1) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1283.
(2) *Ann. Sc. Nat., Zool.*, 16, 1954, p. 419-426.
(3) *Thèse*, Fac. Sciences, Paris (sous presse).
(4) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1265.
(5) *Arch. Anat. micr.*, 44, 1955, p. 351-383.
(6) *Die Naturwissenschaften*, 44, 1957, p. 431-432.
(7) *Les Arachnides de l'Afrique noire française*, Dakar.
(8) *The physiology of Insect metamorphosis*, Cambridge.

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Les combinaisons des effets morphologiques au cours des modifications expérimentales de la détermination embryonnaire chez l'Oursin* Paracentrotus lividus. Note (*) de M. **Roger Lallier**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les sensibilités aux ions zinc et lithium au cours du développement embryonnaire évoluent de façon analogue. Les ions lithium peuvent diminuer ou même supprimer complètement les effets des ions zinc. L'additivité des effets de deux agents animalisants, le bleu Evans et les ions zinc est démontrée. Une interprétation de ces résultats est présentée.

Le développement normal du pluteus d'Oursin est conditionné par l'équilibre entre les tendances à la différenciation ectodermique d'une part, et entomésodermique d'autre part. Cet équilibre peut être modifié expérimentalement par des agents chimiques définis avec comme conséquence l'extension des structures ectodermiques (animalisation) ou entomésodermiques (végétativisation). Le lithium est un agent végétativisant et le sulfocyanure un agent animalisant (Herbst). Nous avons, d'autre part, mis en évidence les puissants effets animalisants des ions zinc et de plusieurs dérivés organiques polycycliques acides (1), (2).

Dans cette Note, nous étudions les effets résultant de l'action combinée d'un agent animalisant (ions zinc) et d'un agent végétativisant (ions lithium) et les effets provoqués par l'action combinée de deux agents animalisants (ions zinc et bleu Evans) utilisés chacun à une concentration inférieure à celle nécessaire pour obtenir l'animalisation. Nous examinerons au préalable la sensibilité aux ions zinc au cours du développement.

Hörstadius (3) a montré que l'action du lithium est d'autant plus faible qu'elle s'exerce sur des stades plus avancés du développement. Afin d'établir une comparaison avec le lithium nous avons suivi dans nos expériences le même protocole que Hörstadius dans son travail. Chaque expérience comporte deux séries, de cultures provenant d'une même ponte. Dans une série les œufs sont mis dès la fécondation dans une solution de Cl_2Zn 5.10^{-4} M. A intervalles de 4 h des embryons sont prélevés et transférés après lavage dans l'eau de mer normale. On obtient six cultures

avec des séjours respectifs de 4, 8, 12, 16, 20 et 24 h dans la solution de Cl_2Zn. Les plutéi sont de taille normale dans les cultures de 4 et 8 h. Ils sont plus petits dans les cultures de 12 et 16 h. L'animalisation se manifeste dans les cultures de 20 h, formées d'embryons globuleux ciliés. L'archentéron est de petite taille ou manque complètement. L'animalisation est plus forte dans les cultures de 24 h, constituées de blastulas sphériques hyperciliées avec un très large épaississement ectodermique apical.

Dans une seconde série d'expériences, les embryons sont mis dans la solution de Cl_2Zn à des intervalles de temps donnés, soit 0, 4, 6, 8 et 10 h après la fécondation. Ils y séjournent de 10 à 24 h avant d'être reportés après lavage, dans l'eau de mer normale. Ces expériences montrent que l'animalisation est d'autant plus accentuée que l'action du zinc commence plus tôt et se prolonge davantage au cours du développement. Ces observations rejoignent celles de Lindahl (4), Bäckstrom et Gustafson (5) sur la sensibilité au lithium. On peut donc conclure que, d'une façon générale, les sensibilités aux ions zinc et lithium au cours du développement embryonnaire évoluent de façon analogue.

L'étude des effets d'un traitement combinant deux agents, l'un animalisant, l'autre végétativisant, va nous permettre de préciser dans quelle mesure leurs actions peuvent se corriger. A cet effet les œufs fécondés sont laissés pendant 22, 30 h dans une solution de chlorure de lithium et de chlorure de zinc. Les embryons sont ensuite prélevés, lavés et transférés dans l'eau de mer normale. La concentration en Cl_2Zn ($5 . 10^{-4}$ M) est maintenue constante; celle du ClLi est variée, de $26 . 10^{-3}$ M à $6,5 . 10^{-3}$ M. En présence de Cl_2Zn les effets végétativisants du ClLi s'expriment seuls jusqu'à la concentration $19,5 . 10^{-3}$ M. Avec l'abaissement de la concentration la végétativisation est fortement diminuée. Les cultures mixtes en présence de ClLi $13 . 10^{-3}$ M sont hétérogènes. Elles contiennent des embryons à végétativisation plus ou moins accentuée et des plutéi de structure normale. Cette hétérogénéité se retrouve dans les cultures en présence de ClLi $6,5 . 10^{-3}$ M, où l'on observe des embryons animalisés avec une plaque ciliée apicale dont l'extension correspond au type 1/4 selon la classification de Hörstadius (6) et des plutéi en proportions croissantes.

Ces résultats font ressortir que les ions lithium, en concentrations suffisantes, peuvent diminuer ou même supprimer complètement les effets des ions zinc au point de permettre un développement sensiblement normal chez un certain nombre d'embryons. Nous ferons remarquer que, dans ces expériences, les ions lithium n'exercent leurs effets qu'à des concentrations nettement plus élevées que celles des ions zinc. Ces différences s'observent également avec les cultures pures dans lesquelles les ions

zinc se montrent fortement animalisants à la concentration 5.10^{-4} M, tandis qu'une végétativisation accentuée ne s'observe qu'avec une concentration 26.10^{-3} M en ions lithium. Ces remarques ne concernent que les concentrations en ions dans le milieu de culture sans tenir compte de l'éventualité d'une accumulation préférentielle d'un de ces ions dans les embryons.

Nous examinerons maintenant la démonstration expérimentale de l'additivité des effets de deux agents animalisants, les ions zinc et un colorant azoïque polysulfonique : le bleu Evans. Chacun de ces agents utilisé à une concentration inférieure à celle nécessaire pour obtenir l'animalisation, provoque le développement de formes embryonnaires à symétrie radiaire ([7]), ([8]). Ces concentrations sont de l'ordre de 1.10^{-5} M et 5.10^{-6} M pour les ions zinc et 1/200 000e pour le bleu Evans. Le traitement continu des œufs, dès la fécondation, dans les solutions de (Cl_2Zn 1.10^{-5} M ou 5.10^{-6} M + bleu Evans 1/200 000e) provoque l'animalisation caractéristique des embryons. L'additivité des effets du bleu Evans et des ions zinc est ainsi démontrée.

L'affinité des ions zinc et des dérivés polysulfoniques pour les protéines peut servir de base à une interprétation de leurs effets sur le développement. Les ions zinc se fixent aux groupes sulfhydriles et imidazoles. Les dérivés polycycliques acides se fixent aux groupes basiques et en raison de la complexité de leur molécule il s'établit en outre avec les molécules protéiques des liaisons de type Van der Waals qui renforcent la stabilité des combinaisons formées. L'additivité des effets animalisants du zinc et du bleu Evans serait liée à leur affinité commune, bien que de nature différente, pour les groupes imidazoles des protéines. L'absence d'effets compensateurs entre les ions lithium et un colorant du même type que le bleu Evans, le bleu de ciel ([8]) peut être mise en relation avec l'augmentation de la stabilité des complexes formés entre le colorant et les protéines par l'établissement de liaisons du type Van der Waals. Ranzi ([9]) a mis en évidence des modifications de structures subies par les molécules protéiques en présence des ions lithium. Des phénomènes de cet ordre seraient à l'origine des effets compensateurs observés entre les ions zinc et lithium.

La différenciation cellulaire implique l'élaboration de protéines spécifiques. La spécificité des protéines résulte de la nature, du nombre et de l'agencement des acides aminés dans les chaînes peptidiques et de leur configuration, c'est-à-dire du mode d'enroulement des chaînes peptidiques. On conçoit ainsi que l'introduction dans les cellules en cours de différenciation de substances déterminées présentant une affinité pour les protéines puisse interférer avec la synthèse des protéines spécifiques et notamment en modifier la configuration.

(*) Séance du 23 juin 1958.

([1]) R. LALLIER, *Experimental Cell Res.*, 8, 1955, p. 230.
([2]) R. LALLIER, *Experimental Cell Res.*, 9, 1955, p. 232.
([3]) S. HÖRSTADIUS, *Arch. Entw. Mech.*, 135, 1937, p. 1.
([4]) P. E. LINDAHL, *Arch. Entw. Mech.*, 140, 1940, p. 168.
([5]) S. BÄCKSTROM et T. GUSTAFSON, *Arch. f. Zool.*, 6, 1953, p. 185.
([6]) S. HÖRSTADIUS, *Pubb. Staz. Zool. Napoli*, 14, 1935, p. 265.
([7]) R. LALLIER, *J. of Emb. and Exp. Morph.*, 4, 1956, p. 251.
([8]) R. LALLIER, *Pubb. Staz. Zool. Napoli*, 30, 1957, p. 185.
([9]) S. RANZI, *Experientia*, 7, 1951, p. 169.

PHYSIOLOGIE. — *Pouvoir vicariant de l'acide ascorbique chez certains microorganismes subcarencés en diverses vitamines B.* Note (*)
de Mlle **Thérèse Terroine** ([1]), présentée par M. Maurice Lemoigne.

L'acide ascorbique exerce une activité vicariante importante chez *L. arabinosus* subcarencé en biotine ou en acide pantothénique. D'autres agents réducteurs possèdent cette propriété : acide isoascorbique, glutathion, cystéine. L'acide ascorbique ne stimule pas la croissance de *L. arabinosus* subcarencé en acide nicotinique et celle de *L. casei* subcarencé en acide pantothénique.

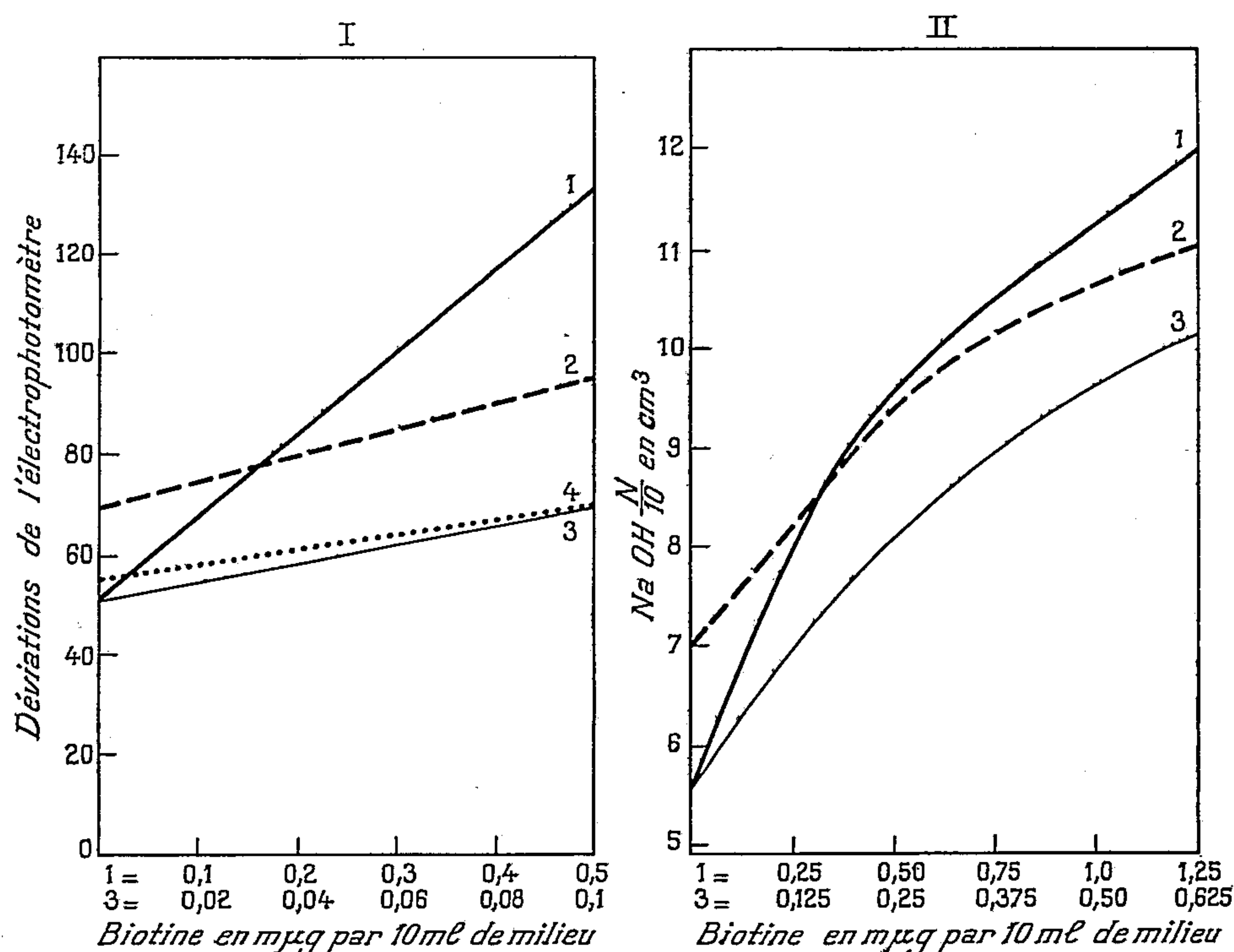
Le remarquable rôle protecteur de l'acide ascorbique contre de nombreuses carences vitaminiques du groupe B notamment a été nettement mis en évidence chez les animaux supérieurs ([2]) à ([5]) mais peu étudié encore chez les microorganismes. Dans ce domaine, l'activité vicariante de l'acide ascorbique se manifeste chez plusieurs microorganismes privés de B_{12} ([6]) et chez *L. fermenti* 36 subcarencé en B_1 ([2]) mais elle est nulle pour *L. casei* subcarencé en B_2 ([4]).

Il nous a paru intéressant d'étendre systématiquement la recherche de la capacité vicariante de l'acide ascorbique à quelques microorganismes subcarencés successivement en différentes vitamines B afin de préciser l'ubiquité de cette capacité. Dans ce but il suffit de comparer l'intensité de la croissance d'un microorganisme déterminé, soit en présence des quantités optimale d'une vitamine donnée lui étant indispensable, soit en présence de quantités sous-optimale de celle-ci, additionnées ou non d'acide ascorbique. Les déterminations sont effectuées après 19 ou 60 h d'incubation par turbidimétrie dans le premier cas, par acidimétrie dans le second en utilisant les méthodes microbiologiques classiques. Les résultats obtenus sont les mêmes, que l'acide ascorbique soit stérilisé avec le milieu de culture ou ajouté aseptiquement après autoclavage de celui-ci.

De l'ensemble de nos résultats, il ressort que :

1° L'acide ascorbique exerce une activité vicariante importante pour *L. arabinosus* 17-5 subcarencé en biotine ou en acide pantothénique, et cela, indépendamment de la durée brève ou longue d'incubation (*fig.* I à IV). La grandeur du pouvoir vicariant de l'acide ascorbique n'est pas

fixe mais dépend — sans que nous puissions l'expliquer actuellement — des concentrations sous-optimales d'acide pantothénique ou de biotine présentes dans le milieu. Comme l'indiquent les figures I à IV, la stimulation de la croissance de *L. arabinosus* 17-5 en présence d'acide ascorbique est, en effet, d'abord supérieure même ou égale à celle assurée par les concentrations optima de biotine ou d'acide pantothénique. L'activité vicariante



Influence de l'addition de divers agents réducteurs à un milieu pauvre en biotine sur la croissance de *L. arabinosus* 17-5.

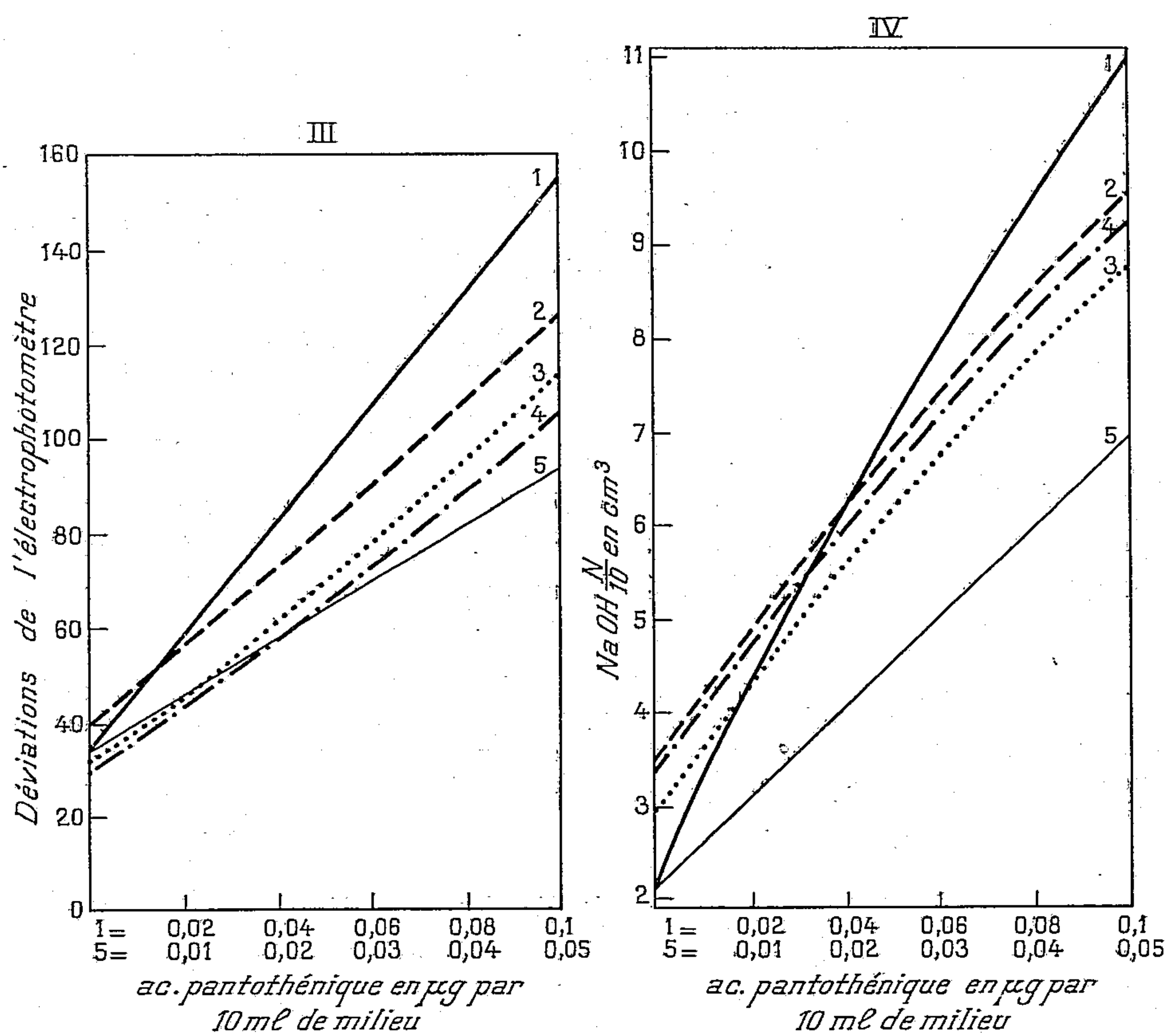
La croissance est mesurée par turbidimétrie après 19 h d'incubation (*fig.* I) ou par acidimétrie après 60 h d'incubation (*fig.* II).

Courbes 1 : concentration optimale de biotine; courbes 3 : 1/5 ou 1/2 des concentrations optimales; courbes 2 et 4 : les concentrations sous-optima les précédentes respectivement additionnées d'acide ascorbique ou isoascorbique (courbes 2) ou de cystéine (courbes 4) à raison de 2 mg par 10 ml de milieu.

de l'acide ascorbique décline par la suite mais permet toujours néanmoins une croissance nettement plus intense que celle obtenue avec les quantités sous-optimales correspondantes de l'une ou l'autre de ces deux vitamines, en absence d'acide ascorbique. L'aptitude supplétive de l'acide ascorbique s'exerce à la dose pharmacodynamique optimale de 2 mg par 10 ml de milieu; dose sans commune mesure avec les quelques centièmes ou millièmes de microgramme d'acide pantothénique ou de biotine suffisants à assurer le développement normal de *L. arabinosus* 17-5.

2° L'acide ascorbique est, en revanche, impuissant à stimuler la crois-

sance de *L. arabinosus* 17-5, ou celle de *L. casei* recevant respectivement la moitié des concentrations optimales en acide nicotinique (soit 0 à 0,25 μg par 10 ml de milieu) pour le premier de ces bacilles et en acide pantothénique (soit 0 à 0,05 μg) pour le second. Sans pouvoir donner ici le détail de ces résultats négatifs, signalons seulement qu'ils s'observent quelle que soit la durée d'incubation des bacilles et les quantités d'acide ascorbique



Influence de l'addition de divers agents réducteurs à un milieu pauvre en acide pantothénique sur la croissance de *L. arabinosus* 17-5.
La croissance est mesurée par turbidimétrie après 19 h d'incubation (*fig.* III) ou par acidimétrie après 60 h d'incubations (*fig.* IV).
Courbes 1 : concentration optimale d'acide pantothénique; courbes 5 : 1/2 des concentrations optimales; les concentrations sous-optimales précédentes additionnées par 10 ml de milieu de : 2 mg d'acide ascorbique ou isoascorbique, courbes 2; cystéine, 2 mg (*fig.* III) ou 5 mg (*fig.* IV), courbes 3; glutathion 2 mg (*fig.* III), 5 mg (*fig.* IV), courbes 4.

introduites en supplément, celles-ci s'échelonnant de 0 à 100 mg par 10 ml de milieu. La propriété vicariante de l'acide ascorbique semblerait donc assez étroitement dépendante, tant de la spécificité du bacille que de la nature de la vitamine déficitaire.

3° La faculté vicariante de l'acide ascorbique n'est pas liée à sa qualité de vitamine C *sensu stricto*. Cette faculté est, en effet, partagée à égalité

avec l'acide isoascorbique dont le pouvoir antiscorbutique est insignifiant. Elle est également exercée par le glutathion et la cystéine chez *L. arabinosus* subcarencé en acide pantothénique (*fig.* III et IV). C'est donc vraisemblablement en tant qu'agent non spécifique d'oxydo-réduction que l'acide ascorbique exerce son activité vicariante dont il nous reste à préciser le mécanisme intime.

(*) Séance du 16 juin 1958.
(1) Avec la collaboration technique de Mlle G. Roux.
(2) *Arch. Sc. Physiol.*, 11, 1957, p. 273-301.
(3) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 866; en collaboration avec F. Charonnet-Harding.
(4) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 729.
(5) *Ann. Nut. Alim.*, 9, 1955, p. 361-402.
(6) E. Kitay, W. S. Mc Nutt et E. E. Snell, *J. Bact.*, 59, 1950, p. 727-738.

(*Laboratoire de Biochimie de la Nutrition du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

PHYSIOLOGIE. — *Étude comparative du réflexe antidromique sensitivo-sensitif et du potentiel évoqué trigémino-thalamique.* Note de MM. **Hubert Mamo, Paul Laget** et Mme **Marie-Andrée Thomson**, présentée par M. Léon Binet.

Les auteurs font une étude comparative entre le réflexe paradoxal sensitivo-sensitif du nerf trijumeau du Lapin et la réponse évoquée par la même stimulation dans les fibres trigémino-thalamiques. Ils montrent que la phase tardive de cette dernière réponse semble avoir une origine identique (interneuronale) à celle du réflexe antidromique.

En 1938, J. F. Toennies montrait l'existence d'une décharge réflexe antidromique dans les fibres sensitives innervant la patte postérieure du chat (7).

Entrevue à la fin du siècle dernier par Gotch et Horsley (8), cette manifestation paradoxale, provoquée par une excitation électrique ou tactile périphérique, consiste en une réponse se propageant à contre-courant des centres médullaires vers les récepteurs cutanés.

Dans ce travail, nous avons entrepris de caractériser la contre-partie centripète, donc orthodromique, éventuelle de cette décharge dans les fibres trigémino-thalamiques ou quinto-thalamiques du Ruban de Reil médian ou Lemniscus médian. Ces recherches ont été effectuées sur le Lapin, anesthésié au Nembutal par voie intra-péritonéale et à doses faibles (30 mg/kg).

On excite le nerf sous-orbitaire par un stimulus électrique bref (200 μs). La réception se fait en deux points :

1° au niveau du rameau stimulé, par une électrode bipolaire;

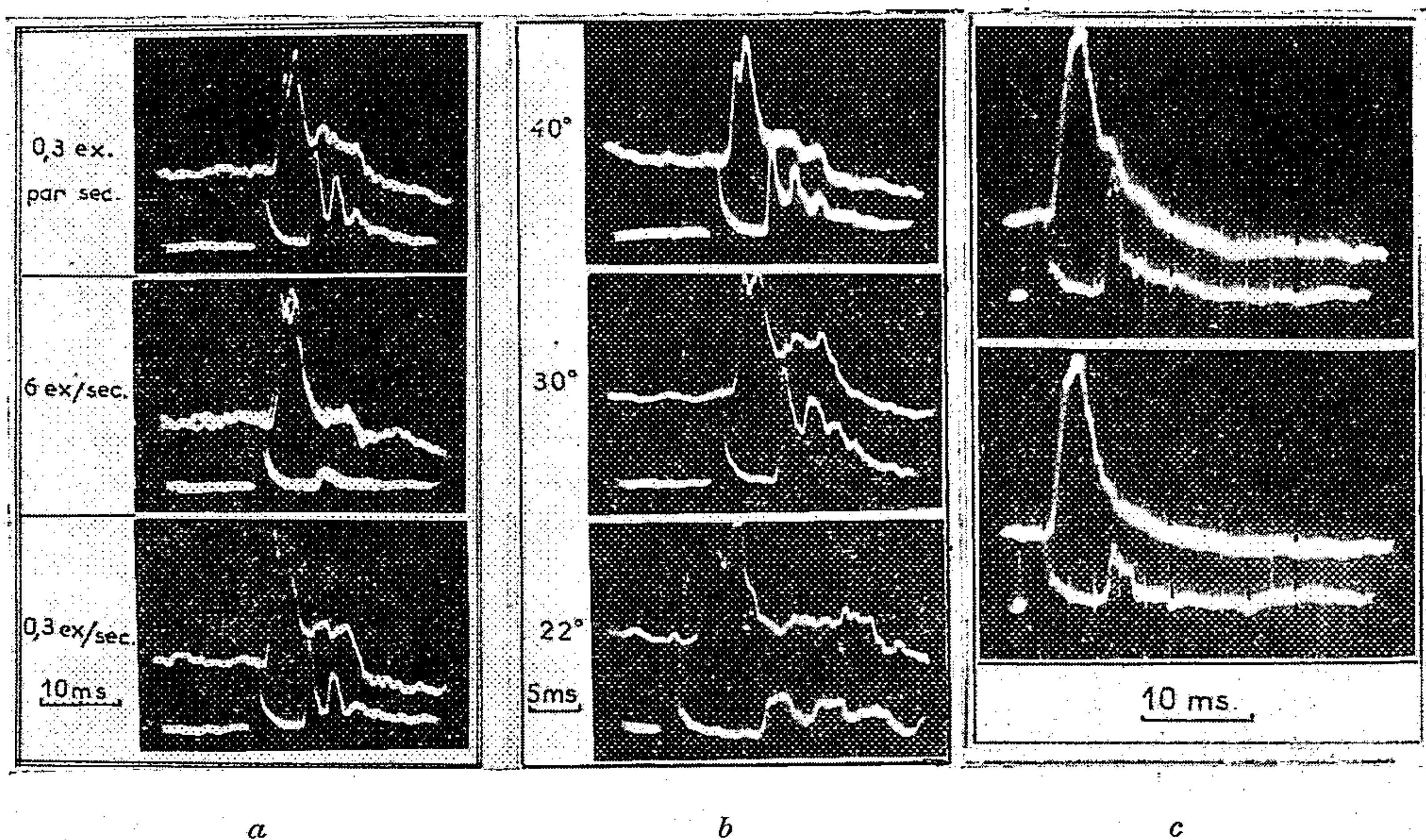
2° au niveau du faisceau trigémino-thalamique, par une aiguille coaxiale double, le repérage étant fait suivant les données stéréotaxiques fournies par C. H. Sawyer ([6]), et vérifié ensuite par une coupe histologique.

Après amplification convenable, les potentiels recueillis sont envoyés respectivement sur les deux tracés d'un oscillographe à double faisceau.

Sur un des deux tracés, on recueille le potentiel évoqué trigémino-thalamique. Celui-ci, enregistré en différents points du Ruban de Reil, présente un aspect caractéristique et assez constant; il comprend :

— une première déflexion monophasique, de grande amplitude et de courte latence (1,5 μs à 39°);

— sur la phase descendante de cette onde vient se greffer une deuxième onde de plus grande durée, polyphasique, de longue latence (5 à 7 μs) et de voltage plus faible (*fig.* 1 A).



a *b* *c*

Fig. 1. — Effets de la fatigue (en A), du refroidissement (en B) et de la Myanésine (en C) sur le potentiel évoqué dans le ruban de Reil médian par stimulation de la branche sous-orbitaire du Trijumeau (ligne supérieure de chaque oscillogramme) et sur le réflexe antidromique trigémino trigéminal (lignes inférieure de chaque oscillogramme). Explications dans le texte.

Le deuxième faisceau enregistre le réflexe antidromique sensitivo-sensitif. Sa latence est de 6 à 7 μs et son aspect très polyphasique (*fig.* 1 A).

Nous avons d'abord comparé la fatigabilité et la durée des inhibitions de ces deux décharges. Nous avons constaté :

a. que la décharge réflexe antidromique et la deuxième onde du potentiel trigémino-thalamique sont l'une et l'autre très sujettes à la fatigue. C'est ainsi qu'une fréquence de stimulation de 5 à 10 par seconde entraîne leur disparition quasi complète. En revanche, la première phase du poten-

tiel évoqué n'est pas sensiblement modifiée (*fig.* 1 B) par cette stimulation;

b. que les durées d'inhibition sont sensiblement identiques pour le réflexe paradoxal sensitivo-sensitif et la deuxième onde du potentiel trigémino-thalamique : 30 à 45 μs pour la phase d'inhibition absolue et 500 à 600 μs pour la phase d'inhibition relative. L'inhibition de la première phase du potentiel évoqué n'est complète qu'au-dessous de 15 μs.

Cette similitude de comportement nous a amené à poursuivre cette étude comparative en utilisant des agents physiques (refroidissement) et chimiques (myanésine) connus pour leur action particulière sur le réflexe antidromique.

a. Effets du refroidissement (*fig.* 2). — On sait, pour l'avoir précédemment montré, que le refroidissement local des centres médullaires ou global de l'animal tout entier par immersion dans un bain d'eau glacée ([5]) a un double effet sur la décharge antidromique :

1° son amplitude s'accroît considérablement de 39 à 28° pour ensuite diminuer et disparaître au-dessous de 20°;

2° sa latence augmente régulièrement et triple de valeur pour une dénivellation thermique de 18 à 16°.

Les raisons de ces modifications semblent être les suivantes :

— L'augmentation d'amplitude du réflexe doit résulter du fonctionnement répétitif des interneurones et de la mise en jeu d'interneurones jusque-là inactifs ([1]).

— L'allongement du temps de latence s'explique essentiellement par l'augmentation du temps de transmission synaptique au niveau de ces mêmes interneurones ([1]). Il était donc intéressant d'utiliser cette méthode pour identifier l'origine de la deuxième onde du potentiel évoqué. Cette onde réagit de la même façon que la décharge antidromique trigéminale à l'abaissement thermique et sa période de latence s'accroît dans les mêmes proportions.

b. Effets de la myanésine (ou méphénésine). — Cette drogue dont on connaît l'effet électif sur les interneurones provoque une dépression considérable mais réversible de la décharge réflexe antidromique, pour des doses de l'ordre de 50 mg par kilogramme de poids, injectée par voie intraveineuse ([2]). Aux mêmes doses, elle inhibe aussi complètement la deuxième onde du potentiel trigémino-thalamique sans toucher à la première.

Cette étude comparative nous permet de constater une étroite similitude d'action des différents facteurs utilisés, sur le deuxième composant du potentiel évoqué trigémino-thalamique et sur le réflexe sensitivo-sensitif. Ces résultats suggèrent une origine commune à ces deux décharges.

On peut supposer qu'un potentiel d'action provenant du noyau gélatineux donne naissance au niveau de ses interneurones à une décharge

dont une fraction se propage orthodromiquement vers le thalamus, tandis que l'autre diffuse antidromiquement vers la périphérie.

Cette hypothèse rejoint celle formulée par Hursh en 1940 ([4]) qui reconnaissait l'existence d'une contre-partie ascendante au réflexe antidromique de Toennies, provoqué par stimulation des racines sensitives lombaires du Chat.

([1]) C. Mc Brooks, K. Koizumi et M. J. R. Malcolm, *J. Neurophysiol.*, 18, 1955, p. 205-216.
([2]) C. Mc Brooks et K. Koizumi, *J. Neurophysiol.*, 17, 1956, p. 61-74.
([3]) F. Gotch et V. Horsley, *Phil. Trans.*, B 182, 1891, p. 267.
([4]) J. B. Hursh, *J. Neurophysiol.*, 3, 1940, p. 166-174.
([5]) P. Laget et H. Mamo, *C. R. Soc. Biol*, novembre 1957 (sous presse).
([6]) C. H. Sawyer, J. W. Everett et J. D. Green, *J. Comp. Neurol.*, 101, 1954, p. 801-823.
([7]) J. F. Toennies, *J. Neurophysiol.*, 1, 1938, p. 378-410.

(*Laboratoire de Physiologie des Fonctions*, 1, *rue Victor-Cousin*, *Paris*, 5e.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Action d'un agent hypercholestérolémiant sur la fonction thyroïdienne du Rat.* Note de M. **Louis Zizine**, présentée par M. Robert Courrier.

L'administration à des rats d'un agent hypercholestérolémiant, le « Triton W. R. 1339 », détermine, en même temps qu'une augmentation importante du taux de la cholestérolémie, une diminution sensible de l'activité thyroïdienne comme en témoignent les investigations effectuées à l'aide du radio-iode.

Le polymère de polyéthoxy-tertiaire-octylphénol-formaldéhyde ou « Triton W. R. 1339 », est une substance tensio-active qui possède la propriété de provoquer très rapidement chez l'animal une augmentation importante du taux de la cholestérolémie. Au cours de recherches récentes, nous avons procédé à l'exploration de la fonction thyroïdienne chez des rats soumis à l'administration de ce corps.

Deux groupes de sept rats mâles d'un poids moyen de 150 g sont mis au régime de Remington modifié par Money. Dix jours plus tard, les animaux de l'un des lots reçoivent une injection intrapéritonéale de 0,2 ml d'une solution aqueuse de « Triton » à 12,5 %. Les animaux de l'autre lot reçoivent une injection intrapéritonéale du même volume d'eau distillée. Après cinq jours d'injections quotidiennes, les animaux des deux groupes sont soumis à une injection intrapéritonéale de 10 μC d'iodure de sodium radioactif. Vingt heures après l'injection de ^{131}I les animaux sont sacrifiés; le sang, recueilli sur héparine, est immédiatement centrifugé; les thyroïdes sont prélevées. Dans le sang sont effectuées, d'une part, des mesures de radioactivité sur les hématies et le plasma — avec établissement du

rapport des radioactivités globulaire et plasmatique ou rapport H/P — d'autre part, la détermination du taux du cholestérol total. Par ailleurs, des mesures de radioactivité sont pratiquées au niveau des thyroïdes. Les résultats obtenus figurent sur le tableau suivant.

Animaux.	$\frac{H}{P}$.	^{131}I (%).	Cholestérol (mg %).
Rat témoin	0,15	35	50
	0,17	41	48
	0,19	39	38
	0,23	48	28
	0,18	32	25
	0,18	44	30
	0,25	36	34
Rat soumis au « Triton »	0,67	18	407
	0,54	15	427
	0,76	22	382
	0,69	19	402
	0,47	14	430
	0,66	24	392
	0,49	14	365

L'examen des résultats appelle quelques commentaires. On peut constater une nette diminution de l'activité thyroïdienne comme le montrent la baisse de la fixation de l'iode radioactif au niveau de la thyroïde, et l'élévation du rapport des radioactivités globulaire et plasmatique ou rapport H/P, qui, comme l'ont montré Courrier (1) et ses collaborateurs, reflète fidèlement le taux de l'iode hormonal circulant. Par ailleurs, on notera que l'administration de « Triton » a provoqué une augmentation considérable de la cholestérolémie.

Dans une autre série de recherches, nous avons déterminé, chez des rats soumis à des injections intrapéritonéales de « Triton » ainsi que chez des rats soumis à des injections d'eau distillée, la fixation thyroïdienne de ^{131}I à l'aide d'un compteur à scintillation appliqué par voie externe au niveau de la thyroïde. Plusieurs mesures pratiquées au cours des 24 h nous ont permis de constater que la fixation thyroïdienne de l'iode marqué était constamment moins élevée chez les rats soumis au « Triton » que chez les rats témoins. Ainsi, les mesures effectuées *in vivo* ont confirmé les résultats obtenus dans la première série de recherches et ont montré, chez les animaux traités par le « Triton », une baisse de l'activité thyroïdienne tout au long des 24 h qui suivent l'administration d'une dose traceuse de ^{131}I.

Quant au mode d'action du « Triton » sur la thyroïde, bien qu'un rapport de causalité entre la diminution de la fonction thyroïdienne et l'élévation de la cholestérolémie puisse être évoqué, d'autres interprétations ne

doivent cependant pas être écartées, qu'il s'agisse d'une intervention directe de ce corps sur le cours des réactions hypophyso-thyroïdiennes ou d'une modification profonde, sous l'influence de ce même corps, des processus qui régissent l'absorption, la réabsorption, la synthèse ou l'élimination de l'iode ou des substances iodées.

(1) R. COURRIER, F. MOREL, R. COLONGE et S. ANDRÉ, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 425.

(*Laboratoire de Morphologie expérimentale et Endocrinologie du Collège de France.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Mise en évidence, par les greffes sur l'ovaire de la Ratte impubère, de l'antagonisme épiphyso-hypophysaire.* Note de Mme **ANNE MOSZKOWSKA**, présentée par M. Robert Courrier.

Une antéhypophyse du rat ♂ adulte greffée sur l'ovaire de ratte impubère provoque la puberté précoce. L'association de quatre épiphyses de rat de l'antéhypophyse diminue nettement cet effet gonadotrope.

Ayant pu constater que l'épiphyse embryonnaire du Poulet inhibe *in vitro* l'action gonadostimulante de la préhypophyse embryonnaire (1957-1958), et d'autre part ayant mis au point la technique de greffes d'hypophyses sur l'ovaire de la Ratte (1949), j'ai fait une série de greffes sur l'ovaire de la Ratte impubère, d'une part d'une antéhypophyse de rat mâle, d'autre part d'une antéhypophyse accompagnée de quatre épiphyses.

Matériel et méthode. — Les porte-greffes sont des rattes impubères de 21 à 23 jours provenant de notre élevage suivi depuis dix ans. Chaque série d'expériences comprend des greffes d'hypophyses et d'hypophyse avec des épiphyses sur des animaux d'une même nichée ayant le même âge; les donneurs des hypophyses et des épiphyses sont des mâles âgés de 40 à 60 jours (on sait que le pouvoir gonadotrope hypophysaire des rats mâles augmente lentement jusqu'à la puberté et ensuite se maintient au même niveau). Les organes sont prélevés immédiatement après la décapitation, conservés dans du Tyrode et greffés dans l'heure qui suit la décapitation. Les femelles porte-greffes sont examinées chaque jour et autopsiées le cinquième jour après l'opération. Les cornes utérines et le vagin sont pesés et leur poids est exprimé en milligrammes pour 10 g du poids de corps.

Résultats. — Les deux tests d'activité gonadotrope que nous employons sont :

1° ouverture vaginale;

2° poids du tractus génital femelle (cornes utérines plus vagin). Chez les femelles impubères non traitées ce poids exprimé en milligrammes pour 10 g

du poids du corps est en moyenne de 15 mg avec un maximum de 17 et un minimum de 12.

Groupe I. — Les 11 rattes impubères reçoivent une greffe d'antéhypophyse posée directement sur l'ovaire après une légère incision de la bourse ovarienne. A l'autopsie, qui a lieu 5 jours plus tard, nous constatons que le greffon est fixé sur l'ovaire dans la majorité des cas.

Sur les 11 femelles greffées, l'ouverture vaginale a eu lieu dans sept cas, 48, 72 ou 96 h après la greffe.

Les poids des tractus (cornes utérines + vagin) exprimés en milligrammes pour 10 g du poids du corps sont les suivants : 18, 20, 23, 25, 40, 40, 40, 44, 51, 69. La moyenne est de 35,2 (maximum 69 et minimum 18).

Résultats des greffes sur l'ovaire de la Ratte impubère d'une antéhypophyse ou d'une antéhypophyse accompagnée de quatre épiphyses.

Greffe d'une antéhypophyse.		Greffe d'une antéhypophyse et de fragments de substance cérébrale.		Greffe d'une antéhypophyse et de quatre épiphyses.	
Poids du tractus (mg/10 g).	Ouverture vaginale.	Poids du tractus (mg/10 g).	Ouverture vaginale.	Poids du tractus (mg/10 g).	Ouverture vaginale.
69	+	30 (*)	+	21	—
51	+	23 (*)	+	17	—
44	+	23 (*)	+	16	—
40	+	22 (*)	+	15	—
40	+	22 (*)	—	15 (*)	—
40	—			15 (*)	—
25	—			14	—
23	—			13 (*)	—
20	+			13	—
18	+			12 (*)	—
18	—			10	—
				10	—
				9	—

(*) Ces nombres proviennent d'expériences dans lesquelles les hypophyses et les épiphyses sont prélevées sur les rats ♂ de 40 jours. Dans tous les autres cas les donneurs ont environ deux mois.

Groupe II. — Sur les ovaires de 15 rattes impubères, on greffe une antéhypophyse et quatre épiphyses en procédant de la même manière que dans le groupe I. Dans tous les cas le vagin reste fermé jusqu'à l'autopsie, qui a lieu 5 jours après l'opération. Les poids des tractus exprimés en milligrammes pour 10 g de poids du corps sont les suivants : 9, 10, 10, 12, 13, 13, 13, 13, 14, 15, 15, 15, 16, 17, 21. La moyenne est de 13,7 (maximum 21, minimum 9).

Groupe III. — Cinq femelles impubères reçoivent sur l'ovaire une

greffe d'une antéhypophyse de rat mâle à laquelle on ajoute de petits fragments de substance cérébrale dont le volume total correspond approximativement au volume de quatre épiphyses. Sur les cinq femelles, quatre présentent l'ouverture vaginale dans les 4 jours qui suivent l'opération. Les poids des tractus exprimés en milligrammes pour 10 g du poids du corps sont les suivants : 22, 22, 23, 23, 30. La moyenne est de 24 (maximum 30, minimum 22).

Groupe IV. — Cinq femelles impubères subissent une opération comprenant la greffe de quatre à cinq épiphyses sur l'un des ovaires, nous constatons que dans les cinq cas la première ouverture vaginale a lieu à un âge normal, c'est-à-dire entre le 38ᵉ et 44ᵉ jour.

Résumé et conclusions. — Les greffes d'antéhypophyses et des épiphyses de rats adultes sont effectuées sur l'un des ovaires de rattes impubères. Sur 11 cas de greffes d'antéhypophyses seules, on constate sept cas d'ouverture vaginale dans les 4 jours qui suivent l'opération. La moyenne des poids des tractus génitaux exprimés en milligrammes pour 10 g du poids de corps est de 35,2 mg. Sur les 15 femelles greffées sur l'ovaire d'une antéhypophyse et de quatre épiphyses de rats mâles, on ne constate dans aucun cas l'ouverture vaginale. La moyenne des poids des tractus exprimée en milligrammes pour 10 g de poids du corps est de 13,7. Dans les cas de cinq porte-greffes témoins, comprenant des greffes sur l'ovaire d'une antéhypophyse de rat mâle de 40 jours et de fragments de substance cérébrale, dans quatre cas l'ouverture vaginale a lieu dans les quatre jours qui suivent l'opération. La moyenne des poids des tractus exprimée en milligrammes est de 24. Les cinq femelles greffées d'épiphyses sur l'ovaire ne présentent aucun trouble dans leur développement génital.

(1) A. MOSZKOWSKA, *C. R. Soc. Biol.*, 143, 1949, p. 791; E. WOLFF, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 315; *Ann. endoc.*, 19, 1958, p. 69-79.

(*Laboratoire d'Histophysiologie du Collège de France.*)

BIOLOGIE MARINE. — *Sur l'existence d'un complexe* Jæra nordmanni (*Rathke*) (*Isopode Asellote*). Note de Mlle **ANNIE LEMERCIER**, présentée par M. Louis Fage.

Jæra nordmanni (Rathke), interprétée jusqu'à présent comme une espèce monotypique, groupe en réalité trois formes morphologiques distinctes *J. nordmanni nordmanni*, *J. nordmanni nordica*, *J. nordmanni massiliensis*. Leur isolement biologique permet de considérer ces trois formes comme de véritables espèces; leur extrême ressemblance oblige à les réunir en un complexe superspécifique.

Une espèce d'Isopode Asellote, *Jæra nordmanni*, fut décrite sommairement par Rathke en 1837 à partir d'exemplaires trouvés sur les rivages

de Crimée. Beaucoup d'auteurs, par la suite, ont affirmé l'avoir retrouvée en de nombreux points des côtes européennes (Angleterre et France). Cependant, c'est en 1938 seulement que Kesselyák (¹), disposant d'individus (qu'il considère comme identiques) provenant des Açores et de la côte bulgare de la Mer Noire, a donné de *J. n.* la première description détaillée, accompagnée de bonnes figures; il précisait à cette occasion l'identité de *Iæra guernei* Dollfus (1889) avec *Jæra nordmanni* (Rathke), mais admettait en outre l'existence de *J. n.* typiques le long des côtes anglaises. *J. nordmanni* apparaissait ainsi, malgré sa vaste distribution géographique, comme une espèce monotypique.

En 1952, Margalef (²) créait, pour des *Jæra* vivant dans un ruisseau d'eau douce de Majorque, une nouvelle espèce : *Jæra balearica*, différant apparemment par quelques détails de la diagnose de référence établie par Kesselyák.

A la suite de nombreuses récoltes effectuées sur les côtes françaises de la Manche et de la Méditerranée, j'ai été amenée à comparer les échantillons de populations recueillis, d'une part aux descriptions de Kesselyák et de Margalef, d'autre part aux exemplaires de *Iæra guernei* récoltés aux Açores par Dollfus (³).

Cette étude morphologique détaillée m'a permis de constater :

1° l'identité de *J. balearica* Margalef et des exemplaires des Açores, considérés comme des *J. nordmanni* typiques par Kesselyák;

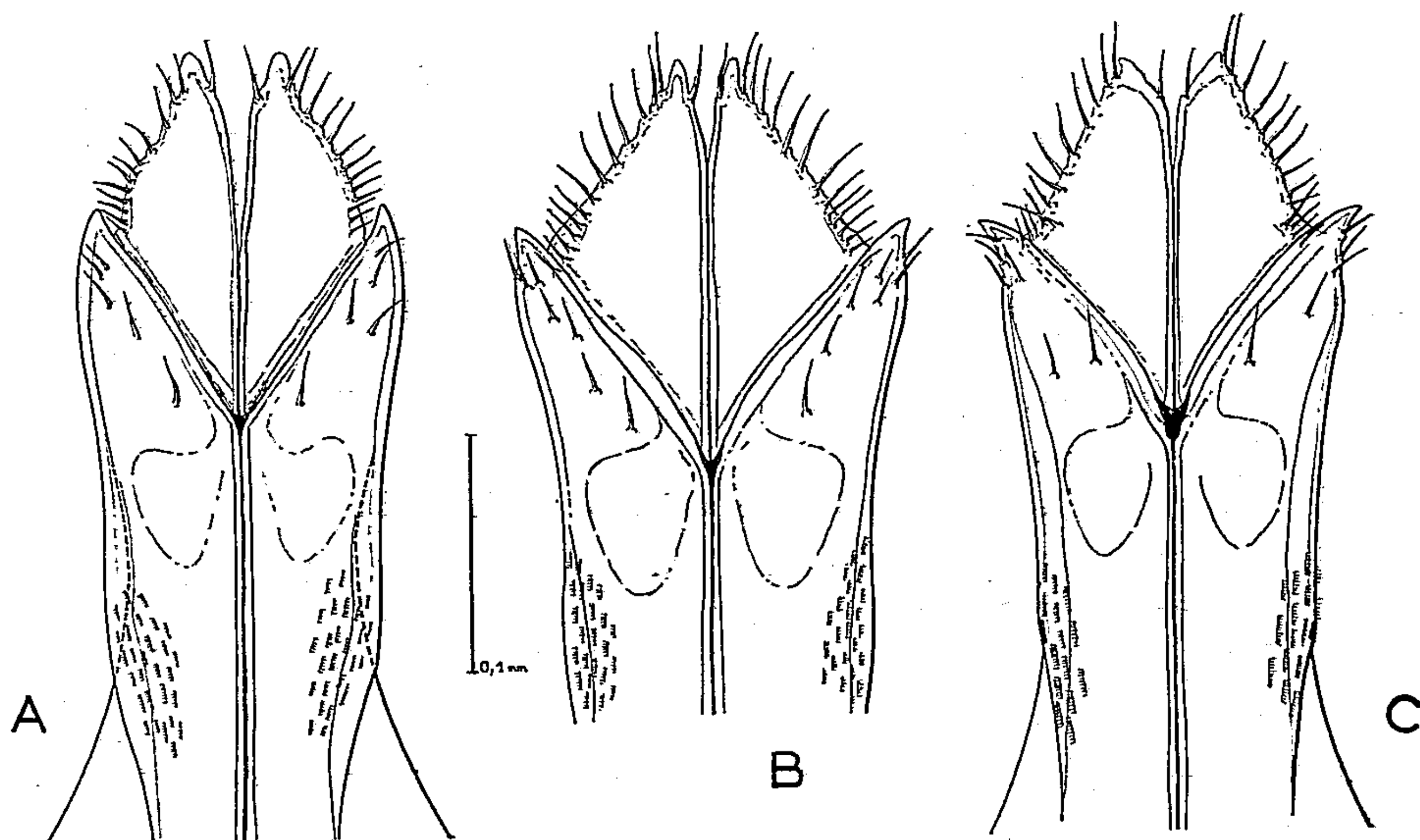
2° l'existence de deux formes nouvelles (l'une étant présente sur les côtes méditerranéennes, l'autre sur les côtes françaises de la Manche et sur les côtes anglaises) très proches des *J. nordmanni* typiques, mais indiscutablement distinctes de ces dernières.

Ces trois formes ont en commun des caractères si nombreux que les différences constantes qui les séparent apparaissent comme de simples variantes sur un thème morphologique commun; elles sont suffisamment voisines pour imposer, afin de les désigner, une nomenclature trinominale; j'appellerai donc : *J. n. nordmanni* les exemplaires typiques, conformes à la description de Kesselyák, *J. n. massiliensis* une nouvelle forme méditerranéenne, enfin *J. n. nordica* la troisième forme [étudiée à Roscoff au cours de ces dernières années par Olga Renaud (⁴)], groupant les populations normandes, bretonnes et écossaises que j'ai pu observer. C'est avec *J. n. nordmanni* que tombent en synonymie *Iæra guernei* et *Jæra balearica.*

Les caractères communs les plus frappants sont le grand aplatissement dorso-ventral du corps, son élargissement très considérable chez les adultes, et surtout la structure générale des variants sexuels primaires et secondaires : préopercules en languette, existence d'un feutrage de soies longues et courbes sur l'ischiopodite, le méropodite et le carpopodite des péréiopodes 1, 2 et 3, présence de soies particulières (« rübenartige Stacheln »

de Kesselyák) sur le carpopodite et d'une rape sur le propodite des péréiopodes 4.

Les caractères différentiels propres à chacune des trois formes intéressent essentiellement le détail de ces variants sexuels. Comme le montre la figure, certaines variations portent sur l'ornementation des préopercules : orientation interne des épines latérales chez *nordmanni*, externe chez *nordica* et *massiliensis*, présence de mucrons terminaux bien développés chez *nordmanni* et *nordica*, rudimentaires chez *massiliensis*. D'autres caractères distinctifs, sur lesquels je reviendrai de façon plus détaillée dans un prochain Mémoire, portent sur les caractères sexuels secondaires des péréiopodes mâles. Ainsi, on observe sur les P_1, P_2 et P_3 l'extension sur le basipodite (chez *nordica*) ou sur le propodite (chez *massiliensis*) du feutrage des soies longues et courbes qui reste strictement limité à l'ischio, le méro et le carpopodite chez les *nordmanni* typiques. De plus, les P_4 présentent, au niveau de la rape, une déformation plus ou moins importante, se manifestant par le développement, soit d'une légère bosse (*nordmanni* et *massiliensis*), soit d'un véritable lobe (*nordica*).



Préopercules des ♂♂ adultes de *J. n. nordmanni* (A), *nordica* (B) et *massiliensis* (C).

Aux caractères sexuels des mâles, s'ajoutent quelques particularités morphologiques communes aux deux sexes, qui permettent de distinguer la forme *massiliensis* des deux autres formes. Chez *massiliensis*, en effet, le labre comporte un processus frontal codiforme proéminent; d'autre part, la garniture marginale du corps est formée de soies courtes d'égale longueur; chez *nordmanni* et *nordica*, le labre reste simple et la frange

marginale du corps présente en alternance régulière des soies grandes et petites.

Les différentes *Jæra nordmanni* sont indiscutablement liées par une parenté beaucoup plus étroite que celle qu'on doit leur reconnaître avec les autres espèces du genre et même avec *J. italica* Kesselyák ou *J. schellenbergi* Kesselyák. Il est donc raisonnable de considérer qu'elles descendent toutes trois d'une *J. n.* ancestrale. Le problème systématique qu'elles soulèvent est assez semblable à celui que posait les *Jæra marina* (Bocquet, 1953) (5). Les formes actuelles de *J. n.* réalisant diverses associations de petites variantes morphologiques, il est probable que leur origine peut s'interpréter par le jeu indépendant de différentes mutations parallèles.

Il résulte de ces recherches que les *J. n.* constituent, dans leur ensemble, un complexe systématique auquel, sur la base des données morphologiques, on peut attribuer, soit le rang d'espèce polytypique, soit le rang de super-espèce.

Des essais d'hybridations effectués jusqu'à présent, il semble qu'on doive pencher en faveur d'une super-espèce, l'isolement des trois formes de *J. n.* apparaissant même comme plus poussé que celui des différentes *J. marina.* Des copulations n'ont été observées au laboratoire que dans les croisements entre *J. n. nordmanni* et *J. n. nordica,* bien que toutes les autres combinaisons aient été tentées. Mais jusqu'à présent *aucun* jeune hybride n'a été obtenu. Ces arguments biologiques semblent donc conférer à *J. n. nordmanni, J. n. nordica* et *J. n. massiliensis* un rang spécifique.

(1) *Zool. Jahrb. Abt. f. syst.*, 71, 1938, p. 219-252.
(2) *Hydrobiologia*, 4, 1952, p. 133-134.
(3) M. Vachon m'a facilité au maximum l'examen de ces échantillons.
(4) *Arch. Zool. Exp.* (sous presse).
(5) *Arch. Zool. Exp.*, 90, 1953, p. 187-450.

BIOCHIMIE. — *Étude par ultracentrifugation de macroglobulines sériques.* Note (*) de Mme **Anne M. Kovacs-Jung**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Nous avons étudié par ultracentrifugation une macroglobuline sérique et montré que le froid provoque sur le sérum l'apparition immédiate de fractions plus lourdes et sur des solutions diluées la disparition des macroglobulines.

Nous disposions pour cette étude d'un sérum contenant une quantité importante de macroglobulines et qui provenait d'un malade présentant un syndrome clinique de Waldenström (1).

Les mesures ont été faites sur le sérum total et sur une fraction enrichie

en macroglobuline, conservée en poudre à 0° C et redissoute en milieu ClNa 0,15 M.

Nous avons travaillé avec une ultracentrifugeuse Spinco modèle E, munie d'un système de régulation automatique de la température (R.T.I.C.). Pendant la durée de la centrifugation, la température de la cellule reste constante à 0,1° C près. Une étude préliminaire de l'influence de la concentration effectuée sur la fraction a montré que la variation des constantes de sédimentation relatives à chaque constituant en fonction de la concentration est linéaire et suffisamment faible pour que dans la suite du travail on puisse se contenter de comparer les valeurs de s mesurées à une même concentration d'environ 1,2 %. Les valeurs extrapolées à concentration nulle ($s_{0,20}$) sont respectivement en unités Svedberg : 4,3 (A), 7,3 (G), 18,8 (MG_1), 28,8 (MG_2). Les deux premières valeurs correspondent aux constantes classiques des albumines (A) et des globulines (G); les deux dernières caractérisent les deux types de macroglobulines existant dans la fraction à 20° C (MG_1 et MG_2).

Nous avons d'abord étudié l'influence de la température en comparant les résultats obtenus à 37° C et à 2° C du temps et de la concentration.

Étude de la macroglobuline dans la fraction et dans le sérum total. — Ces deux types de solutions se comportent presque de la même manière, aussi nous les étudierons simultanément.

A. *Influence de la température.* — Nous avons rassemblé dans le tableau I les résultats obtenus dans les différentes conditions en indiquant simplement les proportions relatives de chaque constituant, déterminées à partir des aires des diagrammes de sédimentation (*cf.* photos 1 à 4).

Tableau I.

	A.	G.	MG_1.	MG_2.	MG_3.	t°C.
Fraction	19 %	19 %	50 %	12 %	–	37
	14	8	50	–	38 %	2
Sérum total	55	5	40	–	–	37
	55	0		45	–	2

L'examen du tableau montre, qu'à froid, il apparaît en plus des deux constituants MG_1 et MG_2 existant déjà à 37° C, un troisième constituant plus lourd MG_3 et que la proportion des macroglobulines a considérablement augmenté; au contraire, la quantité de globulines normales diminue et n'est même plus mesurable dans le cas du sérum total.

On met donc en évidence l'apparition à froid de macroglobulines plus lourdes et la disparition simultanée des globulines, ce qui semble prouver que les globulines interviennent dans la formation des macroglobulines.

B. *Influence du temps.* — A 37° C nous n'avons constaté aucune évolution au cours du temps ni sur le sérum concentré, ni sur le sérum dilué.

Par contre, le sérum dilué conservé à 2° C pendant 15 jours ne possède plus de macroglobulines; sa composition est redevenue celle d'un sérum normal sans que la quantité totale de protéines ait diminué. On assiste donc à froid à une dégradation des macroglobulines avec formation de globulines. Si maintenant on ramène à 37° C ce sérum qui a perdu ses macroglobulines, on constate que celles-ci ne réapparaissent pas, ce qui tend à prouver que cette dégradation est irréversible.

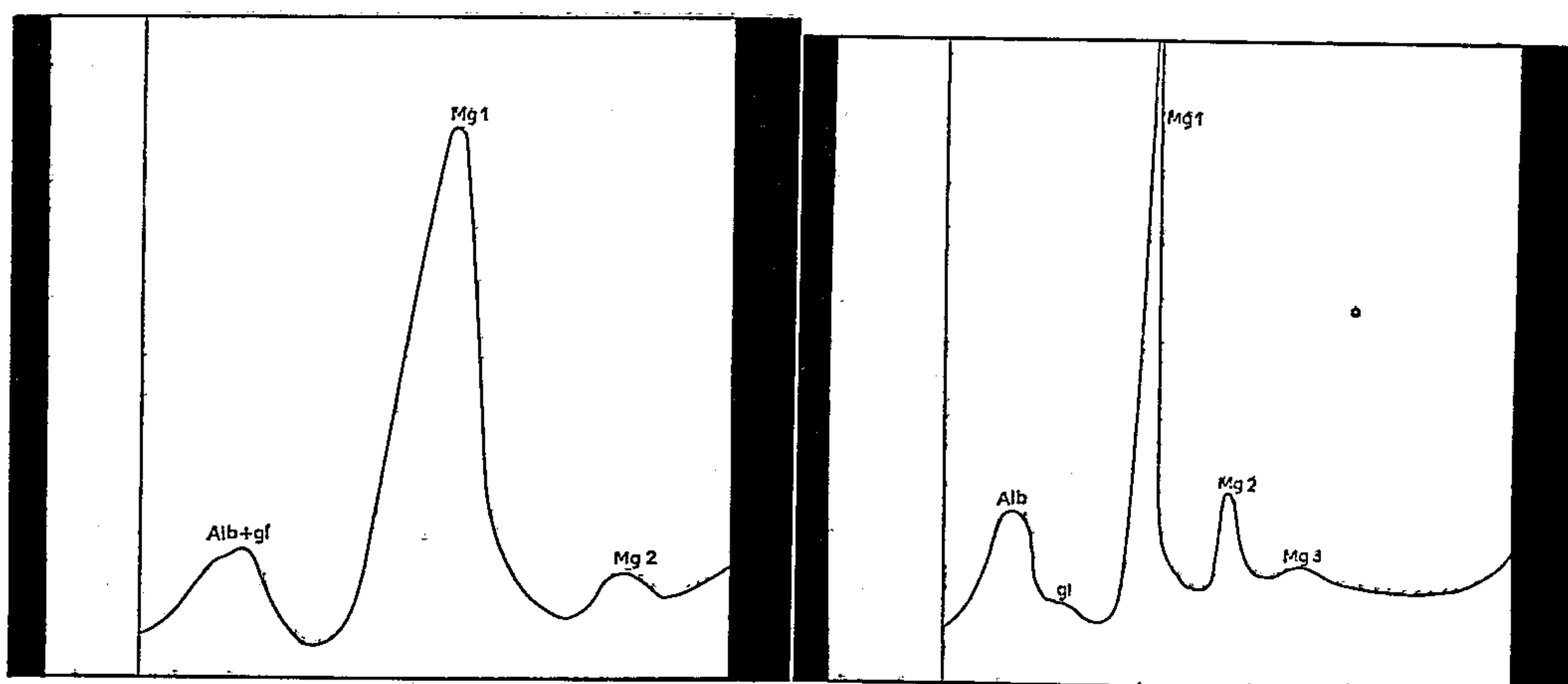


Fig. 1. Fig. 2.

Photo 1. — Fraction à 37°.
Photo 2. — Fraction à 2°.

Ce type de réaction qui a lieu à 2° C et non à 37° C nous a fait penser à un mécanisme enzymatique comparable à l'action des isohémagglutinines à froid ([2]). Le fait que ce phénomène n'ait pas lieu sur la fraction isolée semble confirmer cette hypothèse et nous a conduit à étudier un nouveau type de solution obtenu en dissolvant la fraction riche en macroglobuline dans un sérum normal.

C. *Étude de la macroglobuline dissoute dans du sérum normal.* — Après une étude préalable du sérum normal dont nous disposions, nous avons effectué la dissolution en nous arrangeant pour que la concentration finale en macroglobulines soit la même que dans les expériences précédentes. S'il n'y a pas de modification des constituants, on peut calculer les proportions qu'on devrait retrouver. Les valeurs en sont données dans le tableau II ainsi que celles correspondant au sérum normal et celles effectivement mesurées.

TABLEAU II.

	A.	G.	MG_1.	MG_2.	t°C.
Sérum normal	77 %	20 %	3 %	–	37 et 2
Mélange calculé	57	17	16	10 %	–
Mélange mesuré	74	14	12	–	37
	78	18	3	–	2

L'examen du tableau II montre que la macroglobuline dissoute dans le sérum normal disparaît au profit cette fois du groupe des albumines, partiellement à 37° C, totalement à 2° C. A 2° C, le sérum retrouve sa composition normale. Tout se passe comme si le sérum d'un individu normal possédait un enzyme capable de démolir la macroglobuline et dont l'action est plus complète à 2° C qu'à 37° C.

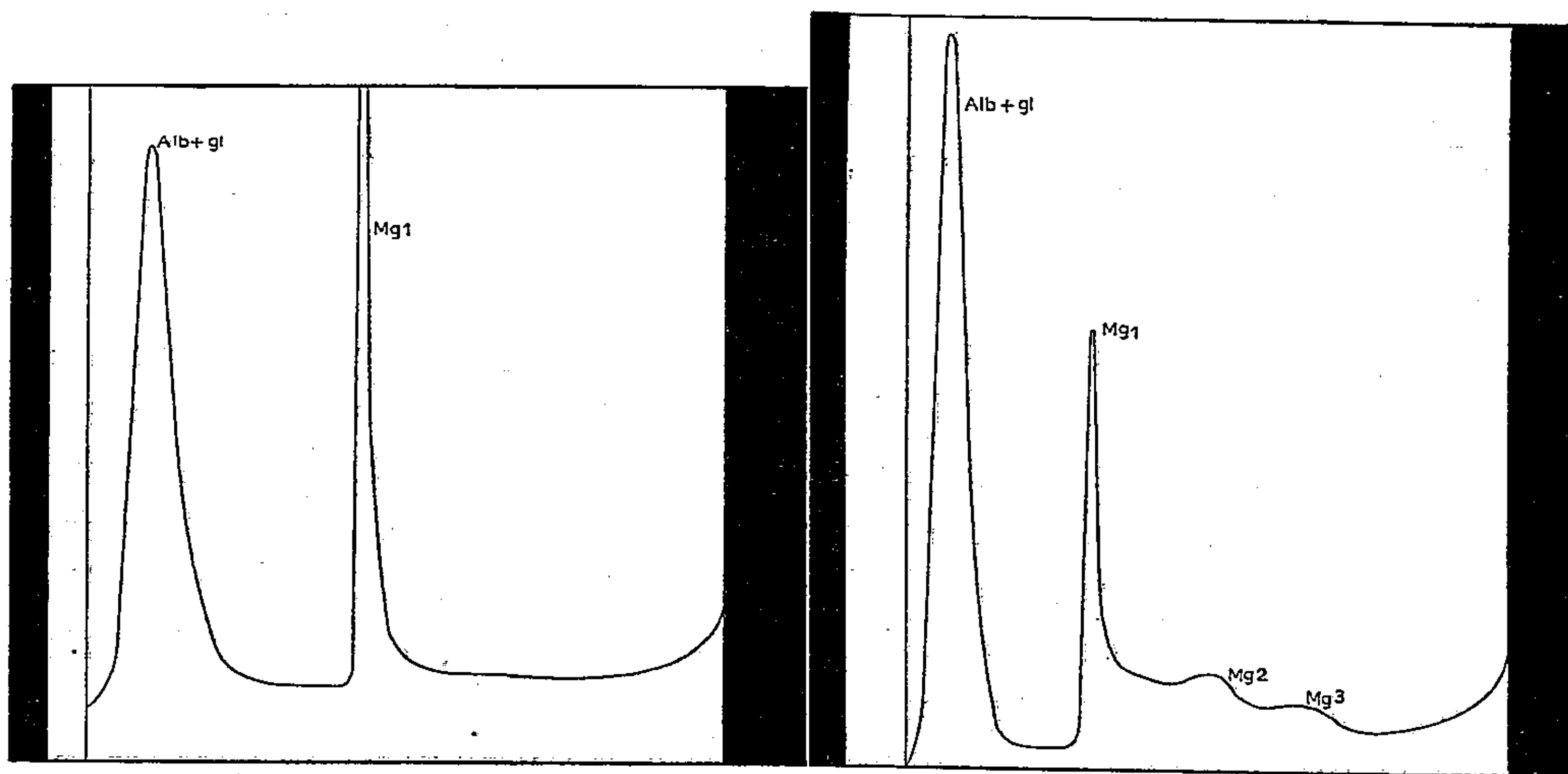


Fig. 3. Fig. 4.

Photo 3. — Sérum à 37°.
Photo 4. — Sérum à 2°.

En résumé, nous avons mis en évidence, dans le comportement des macroglobulines sériques deux caractères essentiels :

1° La distinction entre le constituant S = 18 dont la présence constitue le test habituel de macroglobulinémie, et les composants plus lourds se formant réversiblement à froid aux dépens des globulines.

2° La disparition lente à froid et en solution diluée de toutes les macroglobulines pour donner, soit des globulines; soit des albumines des mesures d'électrophorèse, nous ont permis de préciser qu'il s'agit des α_2-globulines. Ceci n'est pas en contradiction avec nos mesures de sédimentation, car les α_2-globulines migrent entre les albumines et les globulines et peuvent très bien être entraînées, soit avec des globulines, soit avec les albumines.

Ces α_2-globulines sont riches en polysaccharides, ce qui nous permet de formuler l'hypothèse que les polysaccharides peuvent jouer un rôle important dans la formation des macroglobulines (3).

(*) Séance du 23 juin 1958.

(1) J. WALDENSTRÖM, *Acta med. scandinav.*, 117, 1944, p. 216.

(2) S. FILITTI-WURMSER et Y. JACQUOT-ARMAND, *Arch. Sc. Physiol.*, 1 1947, p. 151.

(3) C. B. Laurell, H. Laurell et J. Waldenström, *The Amer. Journ. of Medecine*, 22, 1957, p. 24-36.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Désamination des nucléotides adényliques pendant la contraction musculaire*. Note de MM. **Jacques Wajzer** †, **Jean Nekhorocheff** et **Jacques Dondon**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Par un broyage mécanique approprié, il est possible de démontrer la désamination des nucléotides adényliques en acide inosique, au cours d'un bref tétanos du muscle isolé de Grenouille.

Dans les muscles isolés de Grenouille soumis à une tétanisation poussée jusqu'à l'extrême fatigue, on décèle une augmentation de l'acide inosique et une diminution des nucléotides adényliques (1). On retrouve ce résultat après une contracture de quelques secondes à l'aide d'agents pharmacodynamiques (2). D'autre part, l'observation spectrophotométrique d'une fibre isolée de muscle de Grenouille semble indiquer que le même phénomène se produit déjà dans une secousse isolée (3).

Pour examiner si l'on retrouve les mêmes variations dans un bref tétanos, nous avons construit un dispositif dérivé de celui de Lange (*loc. cit.*), qui permet d'inactiver, de broyer et d'extraire un muscle en 0,7 s. Puisque nous opérons à 0° C, et qu'à cette température la contraction d'un muscle de Grenouille dure environ 1 s, notre méthode est susceptible de donner des indications partielles sur les modifications chimiques rapidement réversibles survenant dans un muscle excité à 0°.

Nous avons utilisé le Rectus internus major (Ecker) de *Rana temporaria*. L'un des deux muscles symétriques (*a*) est laissé au repos pendant 40 mn à 0° dans une solution de Ringer pour Batraciens, tamponnée par $NaHCO_3/H_2CO_3$ à pH 7,2 et saturée d'oxygène. Il est ensuite excité par une série de quatre stimuli d'amplitude largement supra-liminaire, d'une durée de 16 ms, séparés par des intervalles de 110 ms. Les quatre secousses sont fondues en une contraction unique.

Celle-ci s'exerce contre un ressort antagoniste. La longueur initiale est de 110 % de la longueur *in situ*. Avec le ressort utilisé, on observe un raccourcissement d'environ 10 % avant que la contraction devienne isométrique. 90 ms après le dernier stimulus, le muscle contracté est soumis au broyage dans l'acide perchlorique 0,3 N refroidi à 0°. Le muscle témoin (*b*), après un repos de 40 mn dans les mêmes conditions que le muscle (*a*) est broyé sans excitation préalable. Le broyage mécanique est achevé en 0,7 s. Mais la dénaturation des protéines du muscle, à en juger par l'examen microscopique des fragments, est complète bien plus tôt.

Après centrifugation à + 4°, l'extrait est analysé par les méthodes décrites auparavant ([1]).

Dans un lot de Grenouilles d'hiver (dans les mois de février et mars 1958), nous avons trouvé les teneurs suivantes en nucléotides puriques, calculées en micromolécules par gramme de tissu frais :

Nucléotides adényliques.		Acide inosique.	
(*a*) Muscle excité.	(*b*) Muscle frais.	(*a*) Muscle excité.	(*b*) Muscle frais.
1,7	2,1	0,4	0
1,3	2,8	0,6	0
1,7	3,2	0,5	0
1,2	2,7	0,7	0,7

Le taux de variation par gramme de muscle semble être voisin de + 0,5 μM d'acide inosique et — 1,5 μM de nucléotides adényliques. La contribution de l'acide adénylique reste inférieure à 1/10ᵉ des nucléotides adényliques totaux.

Les Grenouilles d'été, conservées quelques jours à la chambre froide, donnent des résultats moins constants :

Nucléotides adényliques.		Acide inosique.	
(*a*) Muscle excité.	(*b*) Muscle frais.	(*a*) Muscle excité.	(*b*) Muscle frais.
0,5	0,9	0,2	0,2
1,7	2,2	0,7	0,6
0,9	1,8	0,5	0
1,2	1,8	0,5	0,3
1,7	1,7	0,3	0,1
2,2	2,6	0,2	0
1,0	1,4	0,4	0,1

Une autre méthode a été parfois employée pour déceler d'éventuelles modifications des nucléotides puriques pendant la contraction musculaire : c'est celle de la congélation brusque à — 190° C.

Les résultats ont été pour la plupart négatifs. Nous donnons plus bas, après d'autres auteurs ([4]), la démonstration de la cause de ces échecs. Le muscle (*a*) est excité suivant le schéma donné plus haut, puis plongé mécaniquement dans l'azote liquide 90 ms après le quatrième stimulus; le muscle symétrique (*b*) est plongé dans N_2 sans stimulation. Après extraction par $HClO_4$ 0,3 N à 0° au mortier, on trouve : dans (*a*) 0,7 et dans (*b*) 0,8 μM d'acide inosique par gramme.

Il est évident que la congélation brusque provoque à elle seule des modifications chimiques plus importantes qu'une stimulation électrique.

([1]) PARNAS, *Biochem. Z.*, 206, 1929, p. 16; WAJZER et NEKHOROCHEFF, *Arch. sc. physiol.*, 6, 1952, p. 233.

(2) LANGE, *Biochem. Z.*, 326, 1955, p. 172.
(3) WAJZER et al., *Nature* (Lond.), 178, 1956, p. 1287.
(4) LANGE, *loc. cit.* et LUNDSGAARD, *Proc. Roy. Soc.*, B, 137, 1950, p. 73.

PHYTOPHARMACIE. — *Sur la sensibilité des œufs de* Tetranychus telarius *L.*, *pendant la période d'incubation.* Note de M. **JEAN COULON**, présentée par M. René Fabre.

La sensibilité des œufs de *Tetranychus telarius* L. à différentes substances chimiques dépend du stade de développement des œufs. Le sens des variations diffère selon la nature du composé utilisé.

Certains auteurs ont montré, dans le cas d'œufs d'insectes, qu'aux divers stades embryonnaires correspondaient différentes sensibilités aux substances chimiques (1).

Pour les acariens, Meltzer et Dietvorst ont étudié l'action du tétrachlordiphénylsulfone sur des œufs de différents âges de *Tetranychus urticæ* Koch (2). Nous avons étudié le comportement d'œufs de divers âges de *Tetranychus telarius* L. (= *Tetranychus urticæ* Koch) en les soumettant à l'action de trois composés chimiques afin de savoir s'il existait des variations de sensibilité des œufs au cours de leur incubation, et si le comportement des œufs était le même pour des substances de nature différente.

Nous avons obtenu les œufs en faisant pondre, sur la face supérieure des feuilles de haricots, au cours d'une période de 24 h, des acariens femelles issus eux-mêmes, d'œufs éclos depuis 10 jours. Cette condition d'âge n'est d'ailleurs pas nécessaire car nous avons montré que la sensibilité des œufs était indépendante de l'âge des femelles qui les pondaient. Les conditions d'incubation ont été les suivantes : température, 22 ± 2° C; humidité relative, 85 ± 4 %; éclairage d'environ 5 000 lux fonctionnant 14 h par jour; 3 jours après la fin des pontes, les œufs commencent à éclore.

Nous avons choisi trois produits contenant chacun une matière active connue pour son action sur les œufs de *Tetranychus*. Nous avons réparti chacun d'eux par pulvérisation sur des séries de pontes correspondant à des durées d'incubation de 0, 1, 2 et 3 jours. La concentration de chaque produit dans le liquide pulvérisé a été calculée de telle sorte que chaque traitement provoque une mortalité d'environ 50 % parmi les œufs de la série non soumise à l'incubation.

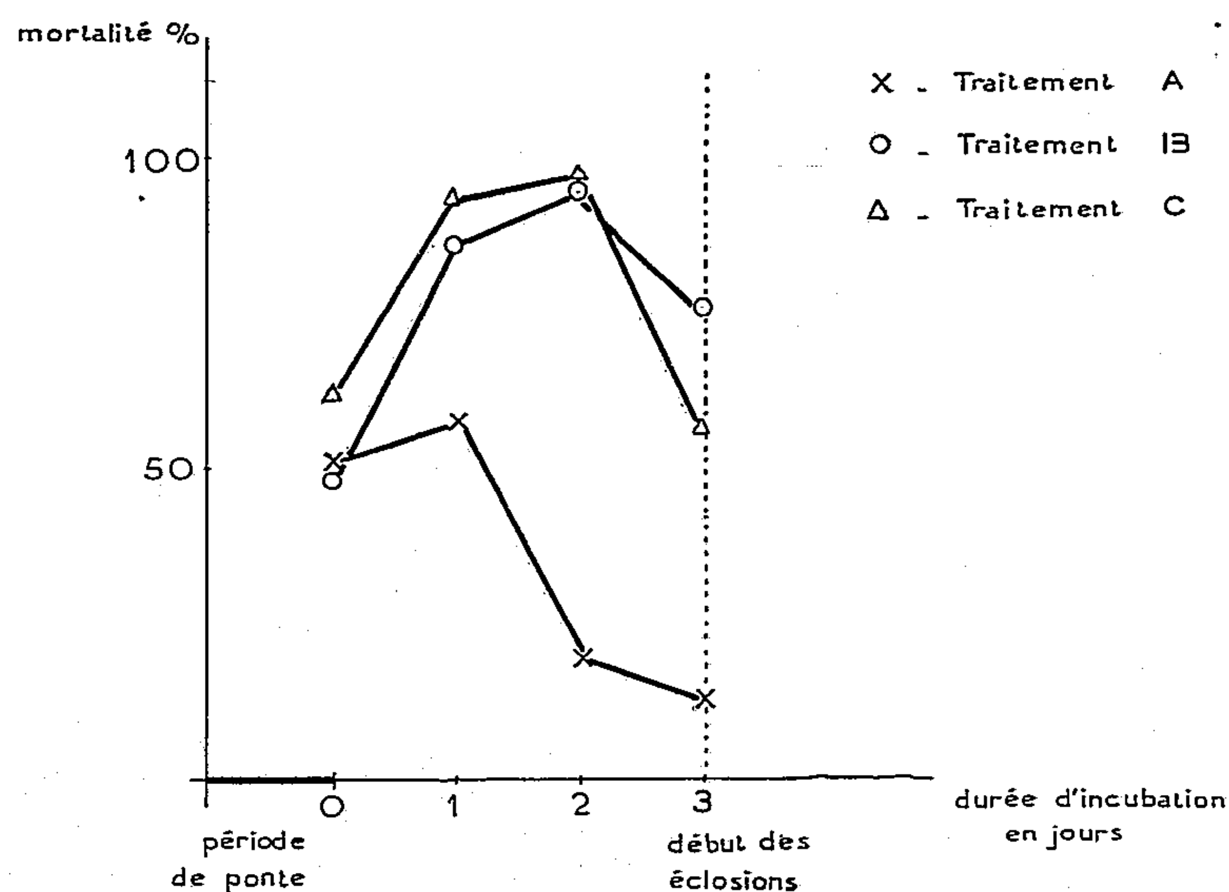
Traitements.	Matière active.	Concentration en M. A.	Dépôt en γ (M. A./100 cm²).
A..........	2.4.5.4'-tétrachlordiphénylsulfone	10^{-5}	4,39
B..........	Ester éthylique de l'acide 4.4'-dichlorbenzylique	10^{-4}	46,5
C..........	Dithiophosphate de o.o-diéthyle et de S 2.5-dichlorphénylthiométhyle	4.10^{-5}	21,5

Le tableau précédent indique pour chaque traitement la matière active utilisée (M. A.), sa concentration et les dépôts toxiques réalisés sur les surfaces foliaires portant les œufs.

L'observation 7 jours après la fin des pontes permet de déterminer le nombre d'œufs éclos, le nombre d'œufs tués par le traitement et, parmi ces derniers, ceux dont le développement n'a été arrêté qu'à un stade proche de l'éclosion caractérisé par la présence d'une larve bien formée, mais morte, visible dans un chorion transparent, et ceux dont le développement semble avoir été stoppé à un stade plus précoce correspondant à un aspect homogène et translucide de leur contenu.

Le tableau suivant et le graphique associé résument les résultats obtenus.

		Mortalités moyennes (%) après une durée d'incubation de			
		0 jour.	1 jour.	2 jours.	3 jours.
Traitement	A	51,3	57,4	19,4	12,6
	B	47,6	85,7	94,1	75,5
	C	61,6	93,1	97,4	55,7



On peut donc déduire de cette étude que la sensibilité des œufs de *Tetranychus telarius* L. est susceptible de varier considérablement au cours de la période d'incubation; que dans les trois cas envisagés, cette sensibilité diminue du deuxième au troisième jour, c'est-à-dire dans les heures précédant l'éclosion.

Il est à noter cependant que l'ester éthylique de l'acide 4.4′ dichlorbenzylique et le dithiophosphate de o.o-diéthyle et de S 2.5-dichlorphényl-thiométhyle ont un comportement assez voisin sur des pontes prises à des

stades d'incubation différents, mais que ce comportement est nettement différent de celui de 2.4.5.4'-tétrachlordiphénylsulfone. Cette différence de comportements se traduit d'autre part par le fait que dans le cas de traitement de pontes dont la durée d'incubation est nulle, 93,3 et 91,5 % des œufs parviennent à un stade très voisin de l'éclosion lorsque sont utilisés l'ester éthylique de l'acide 4.4'-dichlorbenzylique et le dithiophosphate de o.o-diéthyle et de S 2.5-dichlorphénylthiométhyle alors que 46,7 % seulement atteignent le même stade dans le cas du 2.4.5.4'-tétrachlordiphénylsulfone. Des essais de laboratoire non rapportés ici montrent également que les deux premiers produits ont une toxicité assez forte pour les formes adultes de *Tetranychus telarius* L. alors que le dernier n'a pratiquement aucune action.

(1) Mlle M. Chancogne, R. Gaumont et P. Grison, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 776.
(2) J. Meltzer et F. C. Dietvorst, *Tijdschrift over Plantenziekten*, 64, 1957, p. 104-110.

(*Laboratoire de Phytopharmacie de l'Institut National de la Recherche Agronomique*, 6, *rue des Caves, Sèvres.*)

VIROLOGIE. — *Modifications de la virulence d'une souche de virus aphteux par passages successifs sur le Lapin.* Note de MM. **Alain Paraf, Jean Asso** et **Jean Verge**, transmise par M. Gaston Ramon.

Après 90 passages sur lapin nouveau-né, puis sur jeune lapin, le virus aphteux de type C est adapté au lapin de 35 jours qui succombe à l'infection en 3 ou 4 jours. Le titre du virus dans les différents organes du lapin dépend de l'âge de l'animal inoculé. Ce virus « lapinisé » a perdu sa virulence pour les bovins.

Dans deux précédentes Notes (1) et (2), nous avons indiqué qu'il était possible d'adapter le virus aphteux d'origine bovine, quel qu'en soit le type, au lapin nouveau-né âgé de moins de 8 jours : après 50 passages une souche de type 0 n'avait subi aucune modification de sa virulence à l'égard des bovins.

Ciaccio (3) aurait observé la multiplication du virus aphteux chez le Lapin adulte. Gribanov (4) indique qu'en Russie Arifdjanov a pu noter qu'une souche de virus aphteux, après 75 passages sur lapins âgés de 4 à 12 jours, perd sa virulence à l'égard des bovins. Ellis (5) relate que Cunha, par passages répétés sur lapins, voit augmenter progressivement l'âge réceptif du lapin et diminuer la virulence de la souche vis-à-vis des bovins.

Les techniques utilisées sont les mêmes que celles précédemment décrites (1), et (2); la présence du virus dans les tissus des lapins est mise en évidence par inoculation d'une suspension d'organes de lapin (foie et muscle) dans le coussinet plantaire de trois cobayes adultes et dans le

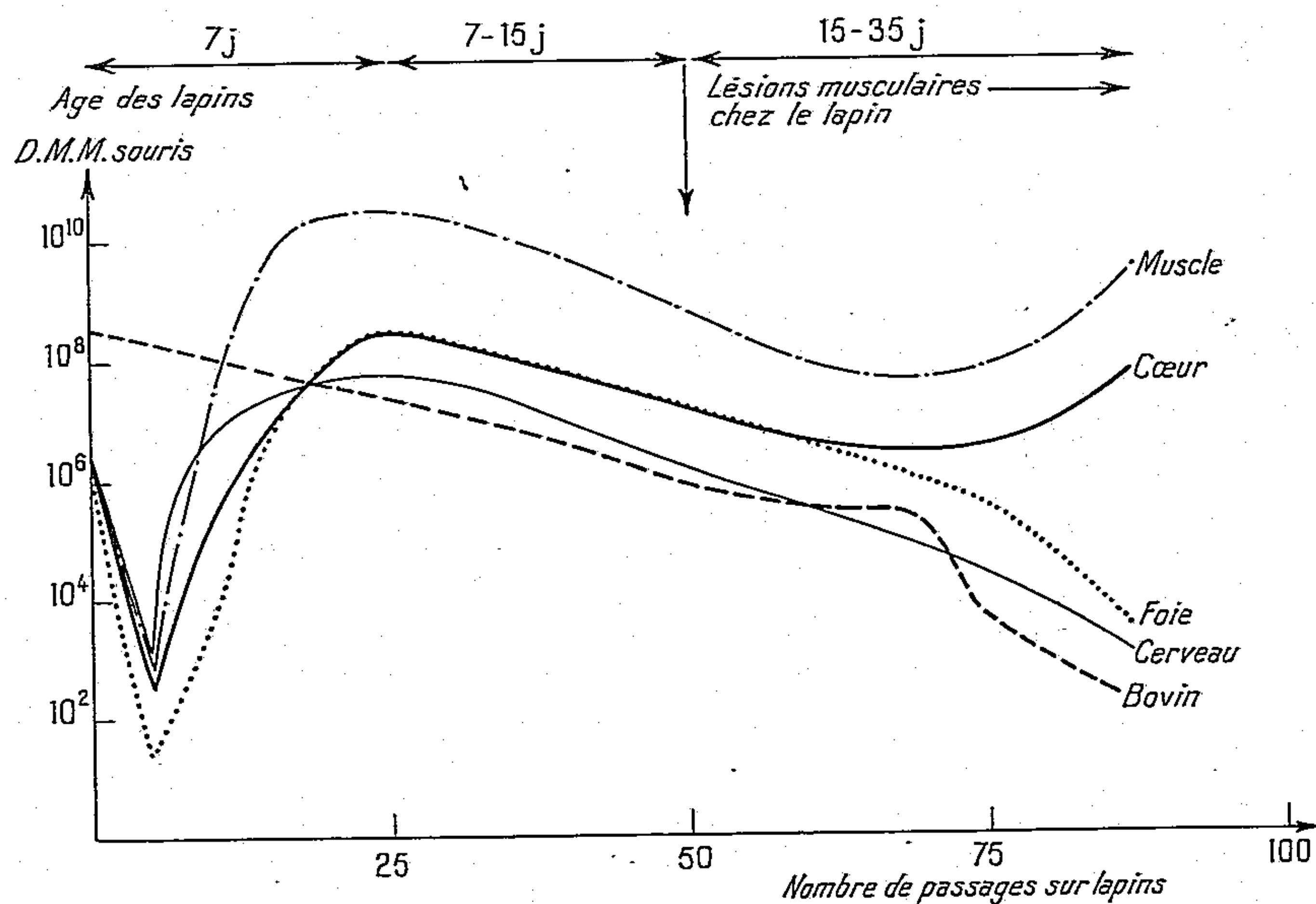
péritoine de trois souriceaux âgés de moins de 7 jours. 90 passages ont été ainsi poursuivis avec la souche de type C « Loupoigne ».

Les symptômes et les lésions observés chez les lapins inoculés sont identiques à ceux constatés avec la souche 0 : cependant, à partir du 50e passage, à l'autopsie, on n'observe plus de paralysie de la vessie, mais l'on note, par contre, l'apparition de lésions dégénératives marquées des muscles, y compris le muscle cardiaque.

L'âge moyen des animaux qui succombent à l'infection est inférieur à 8 jours jusqu'au 25e passage, compris entre 8 et 15 jours du 25e au 50e passage et entre 15 et 35 jours du 50e au 90e passage. Certains animaux étaient âgés de 50 jours.

1. *Titrage du virus dans les différents organes du Lapin* sur souriceau nouveau-né. — Les titrages ont été effectués aux 5e, 10e, 16e, 24e, 50e, 75e et 87e passages — chacun d'entre eux étant réalisé sur au moins 40 souriceaux pour chaque organe.

Les résultats expérimentaux, exprimés selon la méthode de Reed et Muench ([6]), sont représentés dans la figure ci-dessous :



On voit que les courbes représentant la richesse en virus aphteux de quatre organes (muscles squelettiques, cœur, foie, cerveau) provenant des lapins inoculés ont un tracé comparable jusqu'au 50e passage.

Entre le 50e et le 87e passage les courbes se dissocient en deux groupes : dans le premier les tracés représentant le titre du virus dans les muscles squelettiques et dans le muscle cardiaque, s'élèvent; dans le second les courbes représentant le titre du virus dans le foie et dans le cerveau s'abaissent.

Cette dissociation pourrait s'expliquer par une mutation du virus qui serait devenu myotrope.

Nous avons alors inoculé du virus aphteux du 87e passage provenant d'un lapin âgé de 36 jours à un lapin nouveau-né âgé de 5 jours. Nous avons titré la richesse en virus des différents organes de ce dernier animal après que celui-ci eût succombé à l'infection. Les titres étaient les suivants : muscles squelettiques 10^{13}, muscle cardiaque 10^{10}, foie $10^{9,3}$, cerveau $10^{7,5}$. Ces titres sont comparables à ceux obtenus chez le lapereau âgé de moins de 7 jours et inoculé avec du virus au 25e passage. Par conséquent, au 87e passage la localisation du virus dans les muscles du lapin âgé de 36 jours est due, non pas à une mutation du virus, mais à une réaction physiologique qui dépend de l'âge de l'animal inoculé. Nous pensons que :

a. durant les 25 premiers passages, les courbes expriment vraisemblablement l' « adaptation » du virus à une espèce normalement peu sensible;

b. entre le 25e et le 50e passage, les quatre courbes sont sensiblement parallèles, en pente descendante, alors qu'on pouvait croire obtenir des tracés horizontaux : ceci traduit peut-être une « adaptation » du virus aux réactions physiologiques non spécifiques de l'hôte, dépendant de l'âge des animaux, ces réactions n'atteignant une intensité suffisante qu'après l'âge de 8 jours;

c. entre le 50e et le 87e passage, les courbes se dissocient en deux groupes en fonction des tissus inoculés : nous pensons que, lorsque les animaux sont âgés de plus de 15 jours, le tissu musculaire favorise la multiplication du virus, alors que les tissus hépatique et cérébral inhibent son développement. La localisation du virus serait alors fonction de l'âge des animaux.

2. *Titrage de la virulence sur bovin.* — Pour un même titrage, réalisé selon la technique de Henderson ([7]) par inoculation intralinguale de dilutions variables de virus aphteux, nous avons toujours utilisé au moins deux vaches, parfois quatre, n'ayant jamais contracté la fièvre aphteuse et n'ayant pas été vaccinées contre cette maladie. Nous voyons que, par passages sur le jeune lapin, si la virulence de la souche C « Loupoigne » augmente rapidement pour le souriceau nouveau-né, elle diminue progressivement jusqu'à devenir 10 000 fois moins virulente pour le bovin que la souche originelle au 75e passage. Au 87e passage sa virulence pour la vache est inférieure à 10^3.

Il est à noter qu'à partir du virus de 75e passage certains animaux présentent seulement de petits aphtes locaux fugaces aux points d'inoculation dans le derme de la langue, sans lésion de généralisation.

Nous avons inoculé des vaches par voie sous-cutanée avec des doses variables de virus aphteux « lapinisé » au 50e et au 75e passage, le matériel utilisé étant du muscle de lapin. Rappelons qu'au 75e passage le tissu musculaire du Lapin est dix fois moins riche en virus qu'au 50e passage,

ce qui explique la différence que nous indiquons ci-dessous entre les doses inoculées chez les bovins dans les deux expériences.

Avec le virus passé 50 fois sur le jeune lapin la plupart des 15 bovins ayant reçu entre 10^6 et 10^8 doses minima mortelles pour le souriceau ont présenté des aphtes buccaux et podaux 6 à 8 jours après l'inoculation.

Avec le virus passé 75 fois chez le jeune lapin on inocule 15 bovins qui reçoivent entre 10^5 et 10^7 doses minima mortelles pour le souriceau : seuls deux animaux ont présenté quelques petits aphtes podaux au 14e jour après l'inoculation.

Cette souche n'est cependant pas stable, en ce sens que si un seul passage sur bovin ne lui fait pratiquement récupérer aucune virulence, par contre quatre passages en série sur vaches font passer le titre du virus de $10^{4,8}$ à $10^{6,6}$.

L'étude antigénique et immunologique de la souche est en cours.

(1) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 3098.
(2) *Bull. Off. Intern. Épiz.*, 49, 1958, p. 93.
(3) *Rev. Immunol.*, 21, 1957, p. 285.
(4) *Bull. Off. Intern. Épiz.*, 49, 1958, p. 143.
(5) *Bull. Off. Intern. Épiz.*, 49, 1958, p. 178.
(6) L. J. Reed et H. Muench, *Amer. J. Hyg.*, 27, 1938, p. 493.
(7) W. M. Henderson, *Thèse*, Université d'Edimbourg, 1945.

SÉROLOGIE. — *Le facteur de groupe sérique humain* Gm^a *chez les Africains*. Note de M. **Jean Moullec**, Mlle **Claude Henry** et M. **Charles Silverie**, présentée par M. René Dujarric de la Rivière.

L'étude des cellules du sang, des globules rouges surtout, a permis, grâce à la réaction d'agglutination, de trouver un grand nombre de facteurs de groupes sanguins dont on connaît le mode de transmission à la descendance. Au moyen de techniques moins directes, l'existence de différences du même ordre a été démontrée dans les protéines du sérum. L'un des systèmes de groupes ainsi définis concerne les γ-globulines (1) : il se compose pour le moment d'un seul facteur désigné par le symbole Gm^a.

La mise en évidence du facteur Gm^a est basée sur le principe suivant : Le sérum de certains malades atteints de polyarthrite chronique évolutive agglutine à une dilution élevée les globules rouges humains Rh-positifs sur lesquels on a fixé un anticorps « incomplet » anti-Rh. Nous désignerons ce sérum par le terme de « sérum agglutinant ». Quand on ajoute à ce sérum une certaine quantité d'un sérum humain normal, deux éventualités peuvent se produire. Ou bien le pouvoir agglutinant disparaît et le sérum normal contient le facteur Gm^a : il est Gm $(a+)$. Ou bien l'agglutination

persiste et le sérum normal ne contient pas le facteur Gm^a : il est Gm (a —). Grubb [1] et Moullec et coll. [2] ont montré qu'il s'agit là d'une propriété héréditaire. Ils indiquent que la proportion des individus Gm (a +) est, en Europe, aux environs de 55 à 60 %.

Dans le présent travail, nous avons examiné 300 échantillons de sérum, prélevés au Centre Fédéral de Transfusion de l'A. O. F. à Dakar, à des Africains en bonne santé. Nous avons employé un sérum agglutinant dilué à 1/15ᵉ. Pour chaque examen, un volume de cette dilution a été mis en présence de deux dilutions du sérum à étudier : l'une à 1/10ᵉ et l'autre à 1/30ᵉ. Au bout d'une demi-heure à température du laboratoire, on a ajouté un volume de suspension à 1 % (dans l'eau physiologique à 0,9 g de ClNa pour 100 ml) de globules rouges Rh-positifs revêtus d'un puissant anticorps « incomplet » anti-Rh. Après une sédimentation de 2 h à température du laboratoire, la lecture est faite à l'œil nu après une légère agitation des tubes. Un témoin rend compte de l'activité du sérum agglutinant dans les conditions de l'expérience. Un autre témoin, de l'absence d'agglutination des globules rouges par le sérum normal étudié.

A titre de comparaison, nous avons examiné, dans des conditions strictement parallèles 65 échantillons de sérums provenant d'Européens. La proportion des sérums Gm (a +) est la même que celle notée précédemment chez 300 donneurs de sang de Paris. Mais dans la série des 300 Africains au contraire, nous n'avons trouvé aucun sérum Gm (a —).

Provenance.	Nombre.	Gm (a +).	Gm (a —).
Européens (Moullec et coll., 1956)	300	163 (54,3 %)	137 (45,7 %)
Européens (présent travail)	65	35 (53,8 %)	30 (46,2 %)
Africains	300	300 (100,0 %)	0 (0,0 %)

La différence entre les deux populations est manifeste. Il conviendra de préciser quelle est la relation entre cette constatation et celle généralement faite d'un taux particulièrement élevé des γ-globulines par rapport aux protéines totales chez les Africains. Nous pensons toutefois que l'universalité du facteur Gm^a dans cette population ne tient pas à cette cause, ou, tout au moins, pas entièrement à elle.

(1) R. Grubb et A. B. Laurell, *Acta Pathol. Micr. Scandin.*, 39, 1956, p. 390-398.
(2) J. Moullec, R. Kherumian, E. Sutton et P. Espagnon, *Rev. d'Hématol.*, 11, 1956, p. 512-517.

A 15 h 35 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 17 h 20 m.

R. C.

ERRATA.

—

(*Comptes rendus* du 28 avril 1958.)

Note présentée le même jour, de M. *René Souèges*, Embryogénie des Commélinacées. Développement de l'embryon chez le *Rhœo discolor* Hance :

Page 2437, 6e ligne, *au lieu de* virginiaria, *lire* virginiana.

(*Comptes rendus* du 12 mai 1958.)

Note présentée le même jour, de M. *Stefan I. Gheorghitza*, Sur le mouvement des fluides incompressibles dans les milieux poreux :

Page 2720, dans le titre, *au lieu de* M. Stanislas I. Gheorghitza, *lire* M. Stefan I. Gheorghitza.

(*Comptes rendus* du 19 mai 1958.)

Note présentée le 12 mai 1958, de Mme *Michel Gillois*, née *Jeannine Doucet* et M. *Paul Rumpf*, Étude cinétique de la réaction de Diels-Alder entre l'anthracène et quelques esters non saturés :

Page 2902, fin de la dernière ligne, *au lieu de* avec ces divers nitriles, *lire* avec ces divers nitriles et esters.

(*Comptes rendus* du 19 mai 1958.)

Note présentée le même jour, de M. *Jean-Pierre Guiraud*, Écoulement hypersonique d'un fluide parfait sur une plaque plane comportant un bord d'attaque d'épaisseur finie :

Page 2844, formule (4), *au lieu de* (G_2), *lire* (ζ_2).

» » formule (7), *au lieu de*

$$\frac{p}{p_\infty} \cong \left(\frac{2}{9}\right)^{\frac{1}{3}} \left(k^2 \frac{x}{a\lambda}\right)^{-\frac{2}{3}},$$

lire

$$\frac{p}{p} \cong \left(\frac{2}{9}\right)^{\frac{1}{3}} k^2 \left(\frac{x}{a\lambda}\right)^{-\frac{2}{3}}.$$

(*Comptes rendus* du 2 juin 1958.)

Note présentée le même jour, de MM. *André Veillet* et *François Graf*, Développement post-embryonnaire des gonades et de la glande androgène chez le Crustacé Amphipode *Orchestia cavimana* Heller :

Page 3191, 3e et 4e lignes, *au lieu de* les caractères sexuels ou externes apparaissent, *lire* les caractères sexuels internes ou externes apparaissent.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE MAI 1958.

(*suite et fin*)

Studies on the ætiology of non-diphtheritic croup with special reference to the study of a virus isolated from Children with this Disease, by LENNART PHILIPSON. Thèse. Reprinted from *Acta societatis medicorum upsaliensis,* vol. LXIII, nos 3-4, 1958. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1958; 1 fasc. 22,5 cm.

Ion exchange chromatography of Proteins and some applications to the Study of different phosphoesterases, by HANS G. BOMAN. Thèse. Uppsala, Institute of Biochemistry of University, 1958; 1 fasc. 24 cm.

Acta Radiologica. Supplementum 161. *The vascular anatomy of long bones, a radiological and histological study,* by GUNNAR TILLING. Uppsala, Appelbergs Boktryckeri AB, 1958; 1 fasc. 25 cm.

Humus agricole, par ANDRÉ COLETTE. Préface de M. *Roger Heim.* Dédié à *Albert Demolon* (1881-1954). Seclin, chez l'Auteur, 1957; 1 vol. 21 cm.

Que sais-je ? La recherche scientifique, par VLADIMIR KOURGANOFF. Paris, Presses universitaires de France, 1958; 1 vol. 18 cm.

La structure atomique et la résistance des matériaux, par N. F. MOTT, traduit par GENEVIÈVE GUÉRON. Paris, Dunod, 1958; 1 vol. 17,5 cm.

Ciba foundation. Colloquia on endocrinology. Vol. 12. *Hormone Production in Endocrine Tumours,* by G. E. W. WOLSTENHOLME and MAEVE O'CONNOR. London J. and A. Churchill, Ltd, 1958; 1 vol. 21 cm.

A Directory to nuclear data tabulations, by R. C. GIBBS and KATHARINE WAY. Washington, D. C., National Academy of Sciences, 1958; 1 vol. 21,5 cm.

The ambiguous case in planar differential systems, by SOLOMON LEFSCHETZ, in *Boletin de la Sociedad matematica mexicana,* 1957; 1 fasc. 25 cm.

Annual technical report AEC *unclassified programms,* January-December 1957. NAA-SR-2400. Part I and II OF II. Canoga Park, California, Atomics International, 1958; 2 vol. 29 cm.

La faune des insectes nuisibles aux cultures agricoles de Géorgie, par D. N. KOBAKHIDZE. Tiflis, Académie des Sciences de Géorgie, 1957; 1 vol. 22,5 cm (en langue géorgienne).

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE

DES PUBLICATIONS PÉRIODIQUES REÇUES PENDANT L'ANNÉE 1957.

L'Académie des sciences exprime ses remercîments aux Établissements qui lui ont envoyé leurs Publications.

La cote qui suit le titre du plus grand nombre des périodiques est :

— pour la France et l'Union Française, celle du *Répertoire de la presse et des publications périodiques françaises*, par H. F. RAUX (1), suivie de celle, entre parenthèses, de l'*Inventaire des périodiques scientifiques des bibliothèques de Paris* (2), qui donne l'indication des bibliothèques où se trouve le périodique;

— pour l'étranger, celle de l'*Inventaire permanent des périodiques étrangers en cours (I.P.P.E.C.) : Inventaire des périodiques étrangers reçus en France par les Bibliothèques et les Organismes de documentation en* 1955 (3).

Le titre des périodiques nouvellement créés est inscrit en caractères gras.

Publications des Institutions Internationales.

— Association internationale de géodésie : *Travaux* (Paris).

— Association internationale d'hydrologie : *Publication.*

— Bureau international de l'heure : *Bulletin Horaire* (Paris), 14 130, (U 26).

— Centre international de l'enfance : *Courrier* (Paris), 11 807.

— Centre international de synthèse : *Revue d'histoire des sciences et de leurs applications* (Paris), 47 040.

— Collège international pour l'étude scientifique des techniques de production mécanique : *Annales* (Lausanne).

— Commission internationale de l'Enseignement mathématique : *L'enseignement mathématique* (Genève), E 430.

— Commission séricicole internationale : *Revue du ver à soie* (Alès), 19 895.

— Communauté européenne du charbon et de l'acier (Luxembourg) : *Informations mensuelles; Journal officiel*, J 803.

---

(1) Paris, Édition de la documentation française, 1958.

(2) Paris, Masson, 1924-1925; 4 fasc. et 2 suppléments (1929-1939).

(3) Direction des Bibliothèques de France, Paris, Bibliothèque Nationale, 1956.

— Conférence internationale sur l'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques (Genève) : *Actes.*

— Congrès Géologique International : **Atlas photographique d'Algérie; Comptes Rendus; Lexique Stratigraphique international; Liste des Géologues du Monde; Monographies régionales; Symposium** (XIXe, Alger).

— Conseil international des Unions scientifiques : *Quarterly Bulletin* (London); *Quarterly Bulletin of information* (Paris), I 676.

— Institut international de statistique (Stockholm) : *Bulletin d'Informations*, B 1472; [*Circulaire*].

— International symposium on algebraic number theory : **Proceedings** (Tokyo).

— Organisation des nations unies pour l'alimentation et l'agriculture (F. A. O.) : *Études de la Nutrition* (Rome), E 636.

— Organisation européenne pour la recherche nucléaire (C. E. R. N.) : *Deuxième rapport annuel.*

— Organisation mondiale de la santé (O. M. S.) : *Publications* (Genève).

— Orientation à la fonction internationale (Paris) : *Orientations internationales*, 36 365.

— Sociedad lunar internacional : **Revista** (Barcelone).

— Union astronomique internationale : *Circular* (Leyde); *Quarterly Bulletin on Solar activity* (Zurich), Q 22.

— Union géodésique et géophysique internationale : *Bulletin d'information* (London).

— Id. Association de séismologie et de physique de la terre : *Publications du Bureau Central séismologique international* (Série A : *Travaux scientifiques*).

— Id. Association de volcanologie : *Bulletin volcanologique* (Napoli), B 1950.

— Union internationale d'histoire des sciences : *Archives internationales d'histoire des sciences* (Paris), 46 805.

— Union internationale pour la conservation de la nature et de ses ressources : *Bulletin* (Bruxelles), U 89.

— Union internationale pour la protection de la nature : *Bulletin d'information* (Bruxelles), U 89.

— Universités néerlandaises pour la coopération internationale : **Enseignement supérieur et recherches scientifiques aux Pays-Bas.**

— *Acier-Stahl-Steel, revue internationale des applications de l'acier* (Paris), A 194.

— *Archives internationales de pharmacodynamie et de thérapie;* Voir Gand.

EUROPE.

France.

Angers. — Facultés catholiques de l'Ouest : *Revue*, 13 255.

Autun. — Société éduenne des lettres, sciences et arts et Société d'histoire naturelle : *L'Eduen*, 14 485.

Banyuls-sur-Mer. — Université de Paris. Laboratoire Arago : *Bulletin* (*Vie et Milieu*).

BESANÇON. — Université : *Annales scientifiques (Botanique, Climatologie comtoise et jurassienne, Géologie, Zoologie et Physiologie)*, 13 945.
— Id. Observatoire : *Annales*, (A 882^A).
— *Annales françaises de chronométrie*, 14 090, (A 1096^A).
BIARRITZ. — Centre d'études et de recherches scientifiques : *Bulletin*, 13 967.
BORDEAUX. — Société linéenne : *Actes*, (B 881); *Procès verbaux*, (P 631^A).
— *Le Botaniste*, 14 705, (B 703).
CHATENAY-MALABRY. — Centre géologique de la France d'Outre-Mer : **Notes et travaux.**
CLERMONT-FERRAND. — Université. Observatoire du Puy-de-Dôme : *Bulletin*, (O 94).
GRENOBLE. — Université. Faculté des sciences : *Travaux du Laboratoire de Géologie*, 14 615.
LE HOUGA. — Observatoire : *Annales.*
LE MANS. — Société d'agriculture, sciences et arts de la Sarthe : *Bulletin*, 47 475, (B 1735).
LILLE. — Laboratoire d'astronomie : *Contributions.*
LYON. — *Encyclopédie vétérinaire périodique*, 17 720.
MARSEILLE. — Faculté des sciences : *Annales*, 13 935, (A 310).
— Muséum d'histoire naturelle : *Bulletin*, 14 465.
MONTPELLIER. — Université : *Guide de l'étudiant.*
— *Annales du laboratoire de cardiologie et de la clinique médicale.*
MULHOUSE. — Société industrielle : *Bulletin trimestriel*, 20 930, (B 1634).
NANCY. — École nationale des eaux et forêts et Stations de recherches et expériences forestières : *Annales.*
— Voir PARIS. — Association française pour l'étude des eaux.
NOGENT-SUR-MARNE. — Ministère de la France d'Outre-Mer. Direction de l'agriculture, de l'élevage et des forêts : *L'Agronomie tropicale*, 18 935; *Café, cacao, thé*, 19 028.
— Id. : Institut de recherches de l'économie alimentaire. Section du riz : *Riz et Riziculture et cultures vivrières tropicales*, 19 160.
PARIS. — Académie d'agriculture de France : *Comptes rendus hebdomadaires des séances*, 19 050, (B 1861).
— Académie de pharmacie : *Annales pharmaceutiques françaises*, 16 365.
— Académie des sciences : *Annuaire*, (I 235); *Comptes rendus hebdomadaires des séances*, 13 980, (C 758).
— Académie Nationale de médecine : *Bulletin*, 15 050, (B 894); *Règlement et personnel*, (R 305).
— Association amicale des anciens élèves de l'École centrale des arts et manufactures : *Annuaire*, (A 1280).
— Association amicale de secours des anciens élèves de l'École normale supérieure : [*Annuaire*], (A 2 386).
— Association des Amis des Musées de la Marine : *Neptunia*, 47 195; *Triton*, 47 130.
— Association des ingénieurs en anti-corrosion de France et de l'Union Française : *Bulletin d'Information.*
— Association française pour l'avancement des sciences : *Annuaire*, (A 1287); Voir *Revue générale des sciences pures et appliquées.*

— Association française pour l'étude des eaux. Institut de recherches hydrologiques [Nancy] : *Bulletin d'information.*
— Bureau de recherches géologiques, géophysiques et minières : *Publication.*
— Bureau des Longitudes : *Annuaire*, (A 1370); *Connaissance des temps ou des mouvements célestes à l'usage des astronomes et des navigateurs*, (C 921); *Éphémérides nautiques ou extraits de la Connaissance des temps*, (C 921).
— Bureau d'études géologiques et minières : *La chronique des mines d'Outre-Mer et de la recherche minière*, 14 600, (C 378^{A}).
— Bureau universitaire de statistique et de documentation scolaires et professionnelles : *Annexe statistique au feuillet documentaire.*
— Centre d'information cuivre, laitons, alliages : *Cuivre, laitons, alliages*, 22 340.
— Centre d'information des ingénieurs professionnels : *Technique appliquée*, 20 305.
— Centre d'information du nickel : *Revue du Nickel*, 22 420.
— Centre national de la Recherche scientifique : *Calendrier des réunions et Congrès internationaux prévus.*
— Id. Centre de documentation : *Bulletin signalétique*, 13 970-71.
— Id. Séminaire d'économétrie : *Cahiers.*
— Collège de France : *Annuaire*, (A 1499).
— Comité central d'océanographie et d'études des côtes : Voir Service hydrographique de la Marine.
— Comité des travaux historiques et scientifiques : *Bulletin scientifique*, 13 968.
— Comité électrotechnique français et Union technique de l'électricité : *Revue générale de l'Électricité*, 22 245, (L 183).
— Commissariat à l'énergie atomique : *Rapport C. E. A.*
— Compagnie des lampes : *Mazda contact*, 27 375.
— Direction départementale de la Santé de la Seine : *La santé de l'homme*, 16 805.
— École normale supérieure : *Annales scientifiques*, 13 940, (A 1120).
— Écoles nationales d'arts et métiers : Voir Société des anciens élèves des écoles nationales d'arts et métiers.
— Institut d'astrophysique : *Contributions.*
— Institut de recherches du coton et des textiles exotiques : *Bulletin analytique; Coton et fibres tropicales*, 23 495.
— Institut Henri Poincaré : *Annales*, (A 870^{A}).
— Institut national de la Recherche agronomique : *Annales* [Série A : *Annales agronomiques*, 14 690, (A 809); Série B : *Annales de l'amélioration des plantes*, 14 692; Série C : *Annales des épiphyties*, 18 950, (A 1090); Série D : *Annales de zootechnie*, 14 785; Série E : *Annales de technologie agricole*].
— Institut océanographique : *Annales*, (A 873).
— Institut Pasteur : *Annales*, 15 470, (A 874).
— Institut scientifique et technique des pêches maritimes : *Revue des travaux*, 14 903.
— Laboratoire national de radioélectricité : *Notes préliminaires.*
— Ligue Nationale française contre le cancer : *La lutte contre le cancer*, 16 755.
— Marine Nationale; *Annuaire de la Marine*, (A 1355).
— Météorologie nationale : *Annales des services météorologiques de la France d'Outre-*

Mer, 14 557; *Bulletin annuel du service météorologique de la Métropole et de l'Afrique du Nord; Mémorial de la Météorologie Nationale; Monographie de la Météorologie nationale.*

— Ministère de la Défense nationale : *Mémorial de l'Artillerie française*, 29 915, (M 677 *bis*).

— Ministère de la France d'Outre-Mer. Direction de l'agriculture, de l'élevage et des forêts : Voir NOGENT-SUR-MARNE.

— Ministère de l'Air : *Publications scientifiques et techniques*, (P 879^{A}).

— Ministère de l'Éducation nationale : *Bulletin officiel de l'Éducation nationale*, 11 750, 11 962; *L'Éducation nationale*, 11 890.

— Id. Bureau Universitaire de Statistique et de Documentation Scolaires et Professionnelles : *Annexe Statistique au feuillet documentaire.*

— Ministère des Affaires Étrangères. Direction des Affaires culturelles et techniques : *Informations scientifiques.*

— Ministère du Travail et de la Sécurité sociale. Direction des services de sélection : *Bulletin du Centre d'études et recherches psychotechniques*, 13 400.

— Muséum national d'histoire naturelle : *Mémoires*, (M 576^{A}).

— Observatoire de Paris : *Bulletin astronomique*, 14 105, (B 854).

— Id. Bureau International de l'Heure : *Voir* **Publications des Institutions Internationales.**

— Office de la Recherche scientifique et technique Outre-Mer : *Courrier des chercheurs*, 14 025.

— Office national d'études et de recherches aéronautiques : *Notes techniques; Publications; La Recherche aéronautique*, 29 505.

— Palais de la Découverte : *Conférences.*

— Presses universitaires de France : *Bulletin trimestriel : Moisson de l'esprit*, 27 425.

— Secrétariat d'État à la Marine : Voir Marine Nationale.

— Service de Santé militaire : *Bulletin d'information du Service de santé*, puis *Revue du Corps de Santé militaire*, 15 335.

— Service historique de la Marine : *La revue maritime*, 29 400, (R 1025).

— Service hydrographique de la Marine : *Avis aux navigateurs*, (A 2647); *Instructions nautiques; Feux et signaux de brume.*

— Id. Comité central d'océanographie et d'études des côtes : *Bulletin d'information*, 48 250.

— Société amicale de secours des anciens élèves et Société des amis de l'École polytechnique : *Annuaire des anciens élèves de l'École polytechnique.*

— Société astronomique de France : *L'Astronomie*, 14 100, (A 247).

— Société chimique de France : *Annuaire; Bulletin*, 14 275, (S 413).

— Société de biologie et de ses filiales : *Comptes rendus des séances*, 14 665, (C 675).

— Société de chimie industrielle : *Chimie et Industrie*, 14 300, (C 342); *Génie chimique*, 22 805.

— Société de chimie physique : *Journal de chimie physique et de physicochimie biologique*, 14 345, (I 368).

— Société de géographie : *Annales de géographie*, 48 170, (A 837).

— Société d'encouragement pour l'industrie nationale : *L'Industrie nationale* (*Comptes rendus et conférences*), 20 680.
— Société de pathologie exotique et de ses filiales : *Bulletin*, 15 680, (B 1488).
— Société des anciens élèves des écoles nationales d'arts et métiers : *Arts et métiers* 20 000, (A 1400 et B 2506).
— Société des explorateurs et des voyageurs français : *Cahiers des explorateurs*,
— Société des ingénieurs civils de France : *Bulletin*, 20 292, (B 1537); *Mémoires*, 20 293, (M 583).
— Société française de physiologie végétale : *Bulletin*, 14 720.
— Société française des constructions Babcock et Vilcox : *Bulletin technique*.
— Société française des électriciens : *Bulletin*, 22 098, (B 1644).
— Société géologique de France : *Bulletin*, 14 570, (B 1619); *Compte rendu sommaire des séances*, 14 610, (C 767); *Mémoires*, (M 535).
— Société mathématique de France : *Bulletin*, 14 120, (B 1658).
— Union sociale d'ingénieurs catholiques : *Écho* (*Responsables*), 9 355, (E 18).
— Union technique de l'électricité : Voir Comité électrotechnique français et Union technique de l'électricité.
— Université : *Livret de l'étudiant*, (A 92).
— *Age nucléaire* (*L'*) (*Revue de l'énergie atomique et des techniques nouvelles*), 14 220.
— *Agriculture pratique* (*L'*), 17 940, (A 299).
— *Annales de chimie*, 14 230, (A 832).
— *Annales de physique*, 14 240, (A 832).
— *Annales des ponts et chaussées*, 28 205, (A 1473).
— *Anthropologie* (*L'*), 14 630, (M 129).
— *Bulletin des sciences mathématiques*, 14 125, (B 1843).
— *Corrosion et anti-corrosion*, 22 330.
— *Documents d'actualité*, 5 738.
— *Ingénieurs et techniciens* (*Revue mensuelle des progrès techniques dans l'industrie*), 20 205.
— *Journal de mathématiques pures et appliquées*, 14 170, (J 467).
— *Mémorial des sciences mathématiques*, (M 683[1]).
— *Mémorial des sciences physiques*, (M 683[2]).
— *Nature* (*La*), 14 020, (N 52).
— *Progrès médical* (*Le*), 15 285, (P 684).
— *Revue de l'Enseignement Supérieur*, 13 250.
— *Revue française de Lépidoptérologie*, 14 910.
— *Revue générale des sciences pures et appliquées et Bulletin de l'Association française pour l'avancement des sciences*, 14 040, (R 1362).
— *Science et industrie*, (S 193) : (*Électricité*, 22 165; *Travaux*, 28 825).
— *Technique moderne* (*La*), 20 310, (T 50).

RONCE-LES-BAINS (Charente-Maritime). — *Archives d'Anchoina*, 47 350.

ROUEN. — *Revue des Sociétés savantes de Haute-Normandie*, 47 955.

SAMOËNS (Haute-Savoie). — Laboratoire de « la Jaysinia » : *Travaux* (Publications du Muséum National d'Histoire naturelle à Paris).

STRASBOURG. — Observatoire : *Annales*, 14 083.

— Université. Faculté des sciences. Institut de physique du globe : *Annales.*

— Id. Service de la carte géologique d'Alsace et de Lorraine : *Bulletin*, 14 585, (A 63).

TOULOUSE. — Observatoire astronomique et météorologique : *Annales*, 14 080, (A 891); *Mémoires.*

TROYES. — Société académique d'agriculture, des sciences, arts et belles-lettres du département de l'Aube : *Procès-verbaux des séances*, 47 880.

Albanie.

TIRANA. — Instituti i Shkencave : *Buletin per Shkencat natyrore; [Publications].*

— Universiteti i Tiranës : **Buletin i Universitetit Shtetëror të Tiranës (Seria Shkencat natyrore); Organ i Komitetit te partise dhe rektoratit te Universitetit Shtetëror të Tiranës.**

Allemagne.

BAD-KISSINGEN. — Deutsche Wetterdienst : *Die Grosswetterl agen Mitteleuropas*, G 458.

BERLIN. — Botanische Garten und Museum : *Willdenowia (Mitteilungen)*, W 223.

— Deutsche Akademie der Landwirtschafts Wissenschaften : *Sitzungsberichte*, D 168.

— Deutsche Akademie der Wissenschaften : *Wissenschaftliche Annalen*, W 265.

— Id. Forschungs-Institut für Mathematik : *Mathematische Nachrichten*, M 245; *Zentralblatt für Mathematik und ihre Grenzgebiete*, Z 230.

— Id. Klasse für Chemie, Geologie und Biologie : *Abhandlungen*, A 58; *Sitzungsberichte.*

— Id. Klasse für Mathematik und allgemeine Naturwissenschaften : *Abhandlungen*, A 60; *Sitzungsberichte*, S 597.

— Id. Klasse für Medizin : *Abhandlungen*, A 61.

BONN. — Naturhistorische Verein der Rheinlande und Westfalen : *Decheniana*, D 89.

DUSSELDORF. — *Arbeitsgemeinschaft für Forschung des Landes Nordrein-Westfalen*, A 1753.

FRANKFÜRT A/MAIN. — Institut für angewandte Geodäsie : *Mitteilungen* (Sections A et B), M 1012 et 1013; *Nachrichten aus dem Karten- und Vermessungswesen.*

GÖTTINGEN. — Akademie der Wissenschaften. Mathematisch-physikalische Klasse : *Göttingische gelehrte Anzeigen*, G 404; *Nachrichten*, N 22-23.

HALLE A/SAALE. — Martin Luther Universität Halle-Wittenberg : *Wissenschaftliche Zeitschrift (Math.-natürwissenschaftliche Reihe)*, W 279.

HANNOVER. — Geologische Landesanstalt der Bundesrepublik Deutschland : *Beihefte zum geologischen Jahrbuch*, B 173; *Geologisches Jahrbuch*, G 200.

— Technische Hochschule : *Dissertationen.*

HEIDELBERG. — Astronomische Rechen-Institut : *Astronomischer Jahresbericht*, A 2331.

IENA. — Friedrich-Schiller-Universität : *Wissenschaftliche Zeitschrift*, W 272.

LEIPZIG. — Karl Marx Universität : *Wissenschaftliche Zeitschrift*, W 277.

MAINZ. — Akademie der Wissenschaften und der Literatur : *Abhandlungen der mathematisch-natürwissenschaftlichen Klasse*, A 71.

— Ambassade de France. Services culturels : *Informations scientifiques résumées. Allemagne fédérale.*

MÜNCHEN. — Bayerische Akademie der Wissenschaften : *Festrede Jahrbuch*, B 146.

— Id. Deutsche Geodätische Komission : [*Veröffentlichung*]. Reihe A : *Höhere geodäsie;* Reihe B : *Angewandte geodäsie*, D 189-190; **Tafelwerke.**

— Id. Math.-natürwissenschaftliche Klasse : *Abhandlungen*, A 55; *Sitzungsberichte*, S 604.

— Institute for the study of the history and culture of the U. S. S. R. : *Bulletin*, I 551.

NEUSTADT (Schwarzwald). — Institut für Hirnforschung und algemeine Biologie : *Journal für Hirnforschung*, J 290.

OFFENBACH A/MAIN. — Deutsche Wetterdienst : *Monatlicher Witterungsbericht*, M 1101.

POTSDAM. — Deutsche Akademie der Wissenschaften. Geomagnetisches Institut Potsdam : *Jahrbuch.*

Autriche.

UNTERTULLNERBACH BEI WIEN. — *Wissenschaft ohne Dogma. Naturwissenschaftliche Blätter.*

WIEN. — Österreichische Akademie der Wissenschaften : *Almanach*, D 313.

— Id. Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse : *Anzeiger*, O 314; *Denkschriften* (*Abhandlung*), D 113; *Monatshefte für Chemie*, M 1107; *Sitzungsberichte*, O 315-316.

Belgique.

BRUXELLES. — Académie royale de Belgique. Classe des sciences : *Annuaire*, A 136; *Bulletin*, A 139; *Mémoires*, A 146 et 147.

— Académie royale de médecine de Belgique : *Bulletin*, B 1433; *Mémoires*, A 150.

— Académie royale des sciences coloniales. Classe des sciences naturelles et médicales : *Mémoires*, A 154.

— Id. Classe des sciences techniques : *Mémoires*, A 155.

— Institut des Parcs nationaux du Congo belge : *Exploration du Parc national Albert; du parc national de la Garamba; de l'Upemba.*

— Institut pour la recherche scientifique en Afrique centrale : *Rapport annuel*, I 529.

— Institut royal des sciences naturelles de Belgique : *Bulletin*, I 531; *Mémoires*, I 532.

— Jardin botanique de l'État : *Bulletin*, B 1644; *Flore générale de Belgique.*

— Société belge de géologie, de paléontologie et d'hydrologie : *Bulletin*, B 1538.

GAND. — Université : *Algemeen Programma der Leergangen*, U 306; *Gedenkboek*; *Plechtige opening der Leergangen*, E 307; *Voor de Studenten.*

— *Archives internationales de pharmacodynamie et de thérapie*, A 1913.

LIÈGE. — Société géologique de Belgique : *Annales* (*Bulletin* et *Mémoires*), S 754.
— Société royale des sciences : *Bulletin*, B 1578; *Mémoires*, M 477-478.
LOUVAIN. — Société scientifique de Bruxelles : *Annales*, A 1237; *Revue des questions scientifiques*, R 1063.
MONS. — *Mathesis*, M 249, (M 146).
UCCLE. — Institut royal météorologique de Belgique : *Contributions*, I 534; *Publications*. (Séries A, B), I 539.
— Observatoire royal de Belgique : *Annuaire*, A 1416; *Communications*, C 1017; *Monographies*, O 37.

Bulgarie.

SOFIA. — Académie bulgare des sciences : *Comptes rendus* (*Doklady*), C 1058.

Danemark.

AARHUS. — Naturhistorisk Museum : *Natura Jutlandica*, N 195.
— Université : *Acta Jutlandica*, A 278.
KOBENHAVN (COPENHAGUE). — Det Danske Meteorologiske Institut : *Publications* (*Communications magnétiques*, etc.), P 1210.
— Geodaetisk Institut : *Bulletin of the seismological station*, G 119; *Meddelelse*, G 120; *Skrifter* (*Mémoires*), G 121.
— Institut danois des échanges internationaux de publications scientifiques et littéraires : *Dania polyglotta*, D 40.
— Kommissionen for Videnskabelige Undersøgelser i Grønland : *Meddelelser om Grønland*, M 340.
— Det Kongelige Danske Videnskabernes Selskab (Académie royale des sciences et des lettres) : *Biologiske Meddelelser*, K 154; *Biologiske Skrifter*, K 155; *Matematisk-fysiske Meddelelser*, K 159; *Matematisk-fysiske Skrifter*.
— Societates mathematicæ daniæ, fenniæ, islandiæ, norvegiæ, svegiæ : *Mathematica Scandinavica*, M 232.
— *Bibliografisk fortegnelse over Statens tryksager og Statsunderstøttede publikationer*.

Espagne.

BARCELONA. — Real Academia de ciencias y artes : *Memorias*, M 569.
GRANADA. — Consejo superior de investigaciones científicas. Patronato « Santiago Ramon y Cajal ». Universidad. Instituto nacional de parasitologia : *Revista iberica de parasitologia*, R 875.
MADRID. — Conjejo superior de investigaciones cientificas. Patronato « Alfonso el Sabio ». Instituto de investigaciones geologicas « Lucas Mallada » : *Estudios geologicos*, E 605.
— Id. Instituto « Jorge Juan » de matematicas y Real Sociedad matematica española : *Gaceta matematica*, G 7; *Revista matematica hispano-americana*, R 896.

— Id. Instituto nacional de geofisica : *Revista de geofisica*, R 654.

— Voir Real Sociedad española de fisica y quimica.

— Id. Patronato « Alonso de Herrera ». Instituto botanico « Antonio Cavanilles » : *Anales* (*Anales del Jardin botanico de Madrid*), A 1101.

— Id. Instituto de edafologia y fisiologia vegetal : *Anales de edafologia y fisiologia vegetal*, A 1048.

— Id. Instituto « Jaime Ferran » de microbiologia : *Microbiologia española*, M 714.

— Id. Instituto « Jose Celestino Mutis » de Farmacognosia : *Farmacognosia*, F 95.

— Id. Id. Laboratorio de citogenetica : *Genetica iberica*, G 108.

— Id. Patronato « Diego Saavedra Fajardi ». Instituto de estudios africanos : *Archivos*, A 2022.

— Id. Instituto « Juan Sebastian Elcano » : *Estudios geograficos*, E 604.

— Id. Instituto « Nicolas Antonio » de bibliographia : *Bibliotheca hispana*, B 437.

— Id. Patronato « Juan de la Cierva » de investigacion tecnica : *Revista de ciencia aplicada*, R 600.

— Id. *Instituto del hierro y del acero* : [*Publication*], I 591.

— Id. Instituto nacional de racionalizacion del trabajo : *Revista*, R 808.

— Id. Instituto tecnico de la construccion y del cemento : *Informes de la construccion*, I 449.

— Id. Patronato « Santiago Ramon y Cajal ». Instituto Cajal de investigaciones biologicas : *Trabajos*, T 436.

— Id. Instituto de ciencias naturales « Jose de Acosta » : *Boletin de la Real Sociedad española de historia natural*, B 806.

— Id. Instituto español de entomologia : *Eos, revista española de entomologia*, E 453; *Graellsia, revista de entomologos españoles*, G 421.

— Observatorio astronomico : *Anuario*, A 1672; *Boletin astronomico*, B 733.

— Real Academia de ciencias exactas, fisicas y naturales : *Memorias*, M 566, 567, 568; *Revista*, R 715.

— Real Sociedad española de fisica y quimica : *Anales* (A : *Instituto de fisica*, A 1077; B : *Instituto de quimica*, A 1078).

— Real Sociedad española de historia natural : Voir Patronato « Santiago Ramon y Cajal ». Instituto de ciencias naturales « Jose de Acosta ».

— Universidad : *Discurso*; *Revista*, R 732.

San Fernando (Cadiz). — Instituto y Observatorio de marina : *Almanaque nautico*, A 732.

Zaragoza. — Consejo superior de investigaciones cientificas. Patronato « Juan de la Cierva » de investigacion tecnica. Instituto del combustible : *Combustibles*, C 855.

Finlande.

Åbo. — Académie : *Acta Academiæ Aboensis* (*Mathematica et Physica*), A 200.

Helsinki. — Geofysiikan Seura (Geophysical Society of Finland) : *Geophysica*, G 207.

— Geologinen Tutkimuslaitos : *Bulletin de la Commission géologique de Finlande*, B 1520; *Suomen geologinen Kartta.*

— Meruntutkimuslaitoksen (Havsforskinstitutet) : *Julkaisu* (*Skrift*), M 630.

— Societas geographica fenniæ : *Acta geographica*, A 262; *Fennia*, F 162.

— Societas scientiarium fennica (Finska Vetenskaps Societeten) : *Bidrag till Kännedom af Finlands natur och Folk*, B 464; *Commentationes biologicæ*, C 905; *Commentationes physico-mathematicæ*, C 907.

— Suomalaisen Tiedeakatemia (Academia scientiarum fennica) : *Annales* (*Toimituksia*), A 1186 à 1191; *F. F. Communications*, F 8; *Sitzungsberichte der finnischen Akademie der Wissenschaften* (*Proceedings*), S 600.

— University. Institute of meteorology : *Papers* (*Mitteilungen*), H 147.

Grande-Bretagne.

BIRMINGHAM. — Natural history and philosophical Society : *Proceedings*, P 805.

CAMBRIDGE. — Observatories : *Contributions*, C 1200; *Reprints*, C 118.

— Philosophical Society : *Biological Reviews*, B 531; *Proceedings*, P 809.

— University : *Report of the Observatories syndicate.*

CRAWLEY. — *Vacuum*, V 11.

EDINBURGH. — Royal Physical Society : *Proceedings*, P 886.

— Royal Society : *Proceedings*, P 890-891; *Transactions*, T 583; *Year Book*, Y 59.

GLASGOW. — University : *Calendar*, G 315.

HAILSHAM. — Royal Greenwich Observatory : *Report of the astronomer Royal to the Board of visitors*, R 350.

— Voir CAPE OF GOOD HOPE.

HARPENDEN. — Rothamsted experimental Station : *Report*, R 1428; *Reprints*, R 1429; *Rothamsted Memoirs*, R 1430.

HARWELL. — United Kingdom Atomic Energy Authory. Research Group : *Publications* (*Unclassified*).

LONDON. — U. K. Atomic Energy Authority : *Annual Report.*

— British aluminium Company : *Light metals Bulletin*, L 245.

— Chemical Society : *Journal*, J 573; *Proceedings*, P 811.

— Ciba Foundation : *Colloquia on Ageing; Colloquia on Endocrinology*, C 649; *Report.*

— Geological Society : *Proceedings*, P 818; *Quarterly Journal*, Q 39.

— Institution of electrical Engineers : *Science abstracts* (A : *Physics abstracts*, P 405; B : *Electrical Engineering abstracts*, E 279).

— Institution of mechanical Engineers : *The Chartered mechanical Engineer*, C 512.

— Id. Automobile division : *Proceedings*, P 842.

— Linnean Society : *Journal* (*Botany*, *Zoology*), J 674-675; *Proceedings*, P 851.

— Meteorological Office : *Geophysical Memoirs*, G 210; *Monthly Weather Report*, M 1235; *The Observatorie's Yearbook; Professional Notes*, M 632; *Report for the year.*

— Mond Nickel Company : *The Nickel Bulletin*, N 470.

— Royal astronomical Society : *Monthly Notices*, M 1211-1212.

— Royal geographical Society : *Geographical Journal*, G 137.
— Royal Institution of Great Britain : *Proceedings*, P 880; *Record*, R 192.
— Royal Society : *Biographical Memoirs of fellows; Philosophical Transactions*, P 374-375; *Proceedings* (Séries A et B), P 892-893; *Year Book*, Y 58.
— Royal Society of Medicine : *Proceedings*, P 804.
— Science Museum Library : *List of accessions to the Library*, S 281.
— *Atom Industry.*
— *Electrical Review*, E 286.
— *Endeavour*, E 375.
— *Nature*, N 206.
— *Platinum metals Review.*
— *Progress*, P 948.

Long Ashton. — University of Bristol. Agricultural and horticultural Research Station (The National fruit and cider Institute) : *The annual Report*, A 1484.

Manchester. — British Engine : *Technical Report.*
— Literary and philosophical Society : *Memoirs and Proceedings*, M 491.

Oxford. — *Oxford economic papers*, O 396.

Rainham. — *Murex Review*, M 1334.

Sandwich. — *Petbow Magazine.*

Teddington. — National physical Laboratory : *Mathematical Tables; Quarterly list of papers published.*

Wormley. — National Institute of Oceanography : *Discovery Reports*, D 337.
— National oceanographic Council : *Annual Report*, A 1538.

Grèce.

Athènes. — Académie d'Athènes : *Praktika*, P 669.
— National Observatory : *Bulletin of the Astronomical Institute*, N 158; *Reprint.*

Hongrie.

Budapest. — Budapesti Müszaki Egyetem Központi Könyvtara. Université Technique : **Müszaki Tudomanytörteneti Kiadvanyok. Periodica Polytechnica.**
— Institut de recherches de ressources hydrauliques : *Compte rendu de l'activité; Vizügyi Közlemények (Revue d'hydraulique)*, V 310.
— Magyar Tudomanyos Akademia (Academie scientiarum hungaricæ) : *Acta agronomica*, A 207; *Acta biologica*, A 223; **Acta botanica**; *Acta chimica*, A 235; *Acta geologica*, A 263; *Acta mathematica*, A 284; *Acta medica*, A 285; **Acta microbiologica**, A 297; *Acta morphologica*, A 300; *Acta physica*, A 346; *Acta physiologica*, A 350; *Acta technica*, A 388; *Acta veterinaria*, A 405; **Acta zoologica**; *Magyar Tudomany.*
— Id. Matematikai Kustató Intézetének (Mathematical Institute) : **Közlemenyei (Publication).**

Szeged. — A Móra Ferenc Muzeum : *Evkönyve (Annales du Musée Férenc Mora).*
— Université. Institut Bolyai : *Acta scientiarum mathematicarum*, A 401.

Irlande.

DUBLIN. — Instituird ard. Leinn Bhacle Atha Cliath (Dublin Institute for advanced Studies) : *Contributions from the Dunsink Observatory.*
— Royal Dublin Society : *The scientific Proceedings,* S 321.
— Royal Irish Academy : *Proceedings,* P 881, 882, 883, 884.

Italie.

BARI. — *Rivista Italica* (*Rassegna mensile di cultura varia*).
BOLOGNE. — *Tecnica* (*Bollettino internazionale delle opere scientifiche*).
CATANIA. — Accademia giœnia di scienze naturali : *Bollettino delle sedute,* B 1029.
— Osservatorio astrofisico : *Pubblicazioni.*
CITTA' DEL VATICANO. — Specola astronomica Vaticana : *Miscellanea astronomica,* M 913; *Ricerche astronomiche,* R 1204.
FIRENZE. — Istituto geografico militare : *Bollettino di geodesia e scienze affini,* B 1031; *l'Universo,* U 504.
MESSINA. — Societa Peloritana di scienze fisiche, matematiche e naturali : *Atti,* A 2399.
MILANO. — Istituto lombardo di scienze e lettere : *Memorie,* M 588; *Rendiconti,* I 899-900.
— Società lombarda di scienze medicho-biologiche : *Atti,* A 2405.
— *Bibliografica Farmaceutica. Signalazioni bibliografiche mensili.*
— *Giornale di microbiologia.*
MODENA. — Accademia di scienze, lettere ed arti : *Atti e memori,* A 164.
— Università. Osservatorio geofisico : *Pubblicazioni,* P 1060.
NAPOLI. — Società italiana di biologia sperimentale : *Bollettino,* B 1016.
— Società nazionale di scienze, lettere ed arti : *Rendiconti dell' Accademia delle scienze fisiche e matematiche,* R 296.
— Università. Facolta di medicina veterinaria : *Acta medica veterinaria.*
PADOVA. — Università : *Rendiconti del Seminario matematico,* R 294.
PALERMO. — Circolo matematico : *Rendiconti,* R 291.
— Istituto botanico : *Lavori dell' Istituto botanico e del Giardino di Palermo,* L 92.
PISA. — Università. Facolta d'Ingegneria : *Pubblicazioni,* P 1063.
— *Agrochimica, Revista Internationale di chimica vegetale, pedologia e fertilizzazione del suolo.*
ROMA. — Accademia nazionale dei Lincei : *Annuario,* A 1594; *Atti* (*Memorie, Rendiconti*), A 2384, 2385, 2386, 2389.
— Consiglio nazionale delle Ricerche : *La Ricerca scientifica,* R 1203.
— Istituto superiore di Sanità : *Rendiconti,* I 905.
— Ministero dell' agricoltura e delle foreste. Direzione generale della produzione agricola : *Annali della sperimentazione agraria,* A 1333.
— Organisation des nations unies pour l'alimentation et l'agriculture (F. A. O.) : Voir **Publications des Institutions internationales.**

TORINO. — Accademia delle scienze : *Atti*, A 2378.

VENEZIA. — Centro studi talassografici del Consiglio nazionale delle ricerche : *Archivio di oceanografia e limnologia*, A 1946.

— Istituto di biologia marina per l'Adriatico : *Nova thalassia*, N 705.

— Istituto veneto di scienze, lettere ed arti : *Atti*, A 2372; *Memorie* (*Classe di scienze matematiche e naturali*).

Luxembourg.

LUXEMBOURG. — Institut Grand-ducal. Section des Sciences naturelles, physiques et mathématiques : *Archives*, I 505.

Monaco.

MONACO. — Les Amis du Musée Océanographique de Monaco : *Bulletin trimestriel*, A 974.

— Institut océanographique : *Bulletin*, B 1474.

Norvège.

BERGEN. — Geophysical Commission : *Annual Report.*

— Norske Institutt for kosmisk fysikk : *Publikasjoner*, P 1213.

— Université : *Årbok* (*Naturvilenskapeleg rekke*, U 318).

BLINDERN (OSLO). — Université. Matematisk Institutt : *Nordisk matematisk Tidskrift*, N 515.

OSLO. — Norske ingeniørforening og den polytekniske forening : *Teknisk Ukeblad*, T 131.

— Norske meteorologiske Institutt : *Norsk meteorologisk Årbok*, N 553.

— Norske videnskaps-Akademi : *Astrophysica Norvegica*, A 2332; *Geofysiske Publikasjoner*, G 124.

SANDEFJORD. — Kommandor Chr. Christensens Hvalfangstmuseum : *Publications* (*Scientific results of the « Brategg » expedition* 1947-1948).

Pays-Bas.

AMSTERDAM. — Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen : *Jaarboek; Proceedings* (Séries A, B, C), K 179-180-181; *Verhandelingen*, V 82.

— Wiskundig Genootschap (Mathematical Society) : *Nieuw archief voor Wiskunde* N 476.

— *Excerpta medica* (Section II : *Physiology, Biochemistry and Pharmacology*, E 696; Section XVI : *Cancer*, E 709).

— *Physica* (Série IV A des *Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles*), P 401.

De Bilt. — Koninklijk Nederlands meteorologische Instituut, K 176-177 : *Jaarboek; Mededelingen en Verhandelingen* (*Publications*); *Meterologische en oceanografische Waarnamingen verricht can bord van Nederlandse lichtschepen in de Noordzee; Overzicht der meteorologische Waarnemingen; Seismic Records at De Bilt; Upper air data.*

Den Helder. — Société néerlandaise de zoologie : *Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles* (Série IV B) : *Archives néerlandaises de zoologie*, A 1916.

Groningen. — Kapteyn astronomical Laboratory : *Publications*, P 1190.

Haarlem. — Teylers Tweede Genootschap : *Verhandelingen*, V 84.

Leiden. — Sterrewacht : *Annalen*, A 1181.

— University. Kamerlingh Onnes Laboratory : *Communications*, C 1025-1026.

'S Gravenhage. — Enseignement supérieur et recherches scientifiques aux Pays-Bas : *Bulletin.*

Utrecht. — Rijksuniversiteit : *Onderzoekingen gedaan in het physiologisch Laboratorium*, O 172.

Pologne.

Bialystok. — Akademia Medyczna im. J. Marchlewskiego : **Roczniki.**

Krakow (Cracovie). — Polska Akademija Umiejetnesci (Académie polonaise des sciences et des lettres) : *Katalog wydawnictw.*

— Polskie Towarzystwo Botaniczne (Société botanique de Pologne) : *Fragmenta floristica et geobotanica*, F 579.

— Polskie Towarzystwo Geologiczne (Société géologique de Pologne) : *Rocznik polskiego Towarzystwa geologicznego* (*Annales*), R 1391.

Lodz. — Polska Akademia Nauk. Instytut Biologii Doswiadczalnej, im. M. Nenckiego : *Acta Biologiæ Experimentalis*, A 222; *Polskie archiwum hydrobiologii.*

— Societas scientiarum Lodziensis : [*Publications*].

Lublin. — Université Marie Curie-Sklodowska : *Annales*, A 1281 à 1289.

Poznan. — Poznanskie Towarzystwo Przyjaciol nauk (Société des amis des sciences et des lettres) : *Bulletin*, B 1549-1550; *Prace Komisji biologicznej*, P 634; *Prace Komisji Nauk Rolniczych I Lesnych*, P 641; *Sprawozdania* [*Publications*].

— Université : *Spis wykladow*, U 506.

— Université Adam Mickiewicz : *Sklad.*

Warszawa. — Centralny Instytut dokumentacji naukowo techniczny (Institut central de documentation technique et scientifique) : *Polish technical abstracts*, O 56.

— Polska Akademia Nauk (Académie polonaise des sciences) : *Bulletin*, B 1429-1431; *Katalog Wydawnictw; Nauka Polska*, N 221; *Quarterly Review of publications*, Q 63; *The Review of the Polish Academy of sciences; Zeszyty problemowe nauki polskiej*, Z 240.

— Id. Instytut fiziki : *Acta Physica polonica*, A 348.

— Id. Instytut historii Kultury materialnej : *Kwartalnik historii kultury materialnej*, K 292.

— Id. Instytut matematyczny : *Colloquium mathematicum*, C 826; *Studia mathematica*, S 1276; *Zastosowania matematyki.*

— Id. Instytut M. Nenckiego : Voir Lodz.

— Id. Instytut Polsko-Radziecki : *Kwartalny przeglad bibliograficzny.*

— Id. Wyozial nauk medycznych : *Rozprawy komitetu nauk medycznych.*

— Polskie Towarzystwo botaniczne (Société botanique de Pologne) : *Acta societatis botanicorum poloniæ*, A 378; *Monographiæ botanicæ*, M 1154.

Wroclaw. — Polskie Towarzystwo przyrodnikow im. Kopernika : *Zeszyty problemowe « kosmosu ».*

— Polski zwiazek entomologiczny (Société polonaise des entomologistes) : *Klucze do oznaczania owadow polski; Polskie pismo entomologiczne* (*Bulletin entomologique de la Pologne*), P 538.

— Université : *Prace zakładui Observatorium-meteorologii i Klimatologii* (*Reports of the meteorological and climatological Institute and Observatory*), P 661.

— Wroclawskie Towarzystwo Naukowe (Société des sciences et des lettres) : *Prace* (*Travaux*), P 657-658; *Sprawozdania* (*Comptes rendus*), S 955.

Portugal.

Coimbra. — Universidade. Museu e laboratorio mineralogico e geologico e centro de estudios geologicos : *Memorias e noticias*, P 1132.

— Id. Observatorio astronomico : *Efemerides astronomicas*, E 211.

Lisboa. — Faculdade de Ciencias. Sociedade Portuguesa de Matematica : *Portugaliæ mathematica*, P 585.

— Instituto de Medicina tropical : *Anaïs*, A 1010.

— Serviços geologicos de Portugal : *Communicacoes*, C 1074.

Porto. — Universidade. Faculdade de Ciencias : *Anaïs*, A 1001.

Roumanie.

Bucuresti. — Academia Republicii populare romîne : *Buletin stiintific* (*Sectia de biologie şi stiinte agricole; de stiinte matematice şi fizice; de stiinte medicale*, A 111, 114, 115; *Comunicarile; Fauna Republicii populare romîne; Monografii de fizica; Monografii medicale; Studii şi cercetari de chimie*, A 127.

— Id. Biblioteca : *Seria de bio-bibliografii; Seria de bibliografii retrospective.*

— Id. Centrul de cercetari metalurgica : *Studii şi cercetari de metalurgie.*

— Id. Commission pour la protection de la Nature : *Ocrotirea naturii* (*Buletinul comisiei pentru ocrotirea monumentelor naturii*).

— Id. Institutul de cercetari economice : *Probleme economice*, P 771; *Materiale şi cercetari economice.*

— Id. Institutul de endocrinologie « Prof. C. I. Parhon » : *Studii şi cercetari de endocrinologie.*

— Id. Institutul de energetica : *Studii şi cercetari de energetica*, A 128.

— Id. Institutul de fizica : *Studii şi cercetari de fizica*, A 129.

— Id. Institutul de inframicrobiologie : *Studii și cercetari de inframicrobiologie, microbiologie și parasitologie*, A 131.
— Id. Institutul de matematica : *Studii și cercetari matematice*, A 126.
— Id. Institutul de mecanica aplicata : *Studii și cercetari de mecanica aplicata*, A 132.
— Id. Institutul de neurologie I. P. Pavlov : *Studii și cercetari de neurologie.*
— Id. Institutul de terapeutică : *Probleme de reumatologie; Probleme de terapeutica.*
— Id. Observatorului diu Bucuresti : *Anuarul.*
— Id. Societatea stiintelor medicale : **Lucrarile Congresului national de stiinte medicale.**
— Asociatici stiintifice a inginerilor si tehnicienilor din R. P. R. : *Hidrotehnica.*
CLUJ. — Academia Republicii populare romîne. Filiala Cluj : *Studii și cercetari stiintifice*, A 116-117.
JAȘI. — Id. Filiala Jași : *Studii și cercetari stiintifice* I : *matimatice, chimie, medicina* : II : *Stiinte biologice, agricole și medicale*], A 118-119.
— Institutul politehnic din Jași : *Buletinul*, B 1369.
— Universitatea « A. I. Cuza ». Seminarul matematic « A. Myller » : **Analele Stiintifice** (I. *Matematică, Fizică, Chimie* ; II. *Stiinte naturale*).
TIMISOARA. — Academia Republicii populare romine. Baza de cercetari stiintifice : *Lucarile consfatuirii de geometrie differentiala* (*Serie stiinte tehnice, chimice*), A 110 : *Studii și cercetari stiintifice.*

Suède.

DJURSHOLM. — Institut Mittag Leffler : *Acta Mathematica*, A 283.
GÖTEBORG. — Kungl. Vetenskaps-och Vitterhets-Samhälles : *Bihang*, B 470; *Handlingar*, G 395; *Reports of the Swedish Deep-sea expedition* 1947-1948.
LUND. — Université : *Lunds Universitets Arsskrift*, A 397.
— Kungl. Svenska Vetenskapsakademiens : *Arkiv för Astronomi; Arkiv för Botanik*, A 2097; *Arkiv för Fysik*, A 2098; *Arkiv för Geofysik*, A 2099; *Arkiv för Kemi*, A 2100; *Arkiv för Matematik*, A 2101; *Arkiv för Mineralogi och Geologi*, A 2102; *Arkiv för Zoologi*, A 2104; *Årsbok*, K 251; *Avhandlingar i naturskyddsärenden*, K 252; *Handlingar*, K 253.
— Observatorium : *Annaler* (*Astronomiska iakttagelser och undersökningar a Stockholms Observatorium*), S 1210.
— Sveriges geologiska Undersökning : *Arsberåttelse; Årsbok*, S 1491; *Avhandlingar och Uppsatser*, S 1492; *Kartblad.*
UPPSALA. — Geological Institutions : *Bulletin*, B 1806.
— Regiæ Societatis Scientiarum Upsaliensis (Kungl. Vetenskaps-Societeten) : *Nova Acta*, N 695.
— Université : *Inbjudan till de hogtidligheter med vilka.*
— Id. Meteorologiska Institutionen : *Meddelande*, M 312.
— Id. Observatoire météorologique : *Bulletin mensuel*, B 1690.

— Id. Societé medicale : *Läkerförening Förhandlingar* (*Aacta Societatis medicorum Upsaliensis*), A 380.

— Id. Zoologiska Institutionen : *Zoologiska Bidrag från Uppsala*, Z 278.

Suisse.

Bâle. — Société de chimie helvétique : *Helvetica chimica acta*, H 149.

Berne. — Bibliothèque nationale suisse : *Bibliographia scientiæ naturalis helvetica*, B 384.

— Naturforschende Gesselschaft in Bern : *Mitteilungen*, M 982.

— Société helvétique des sciences naturelles : *Actes*, A 418 : *Mémoires*, M 473.

— Université. Bibliothèque : *Catalogue des écrits académiques suisses*, J 91.

Genève. — Observatoire : *Publications*, P 1159-1160.

— Société de physique et d'histoire naturelle : *Archives des sciences*, A 1904.

— *Journal de chimie physique*. Voir Paris : Société de chimie physique.

Lausanne. — Société vaudoise des sciences naturelles : *Bulletin*, B 1583; *Mémoires*, M 481.

Zurich. — Eidgenössiche Sternwarte. International Astronomical Union : Voir **Publications des Institutions internationales.**

— Schweizerische meteorologische Zentralanstalt : *Annalen*, A 1177.

— *Jahrbuch. Chemische Industrie.*

Tchécoslovaquie.

Bratislava. — Slovenska Akademie věd a umeni (Academia scientiarum et artum slovaca) : *Biológia; Bratislavské lekárske listy*, B 1143; *Ceskoslovenska onkologia*, puis *Onkologia*, puis *Neoplasma; Chemické zvesti; Edicia* (*Section biologique et médicale*); *Geograficky časopis*, G 125; *Geologicky sbornik*, G 187; *Matematicko-fysikalny časopis*, M 212; *Naša veda; Pol' nohospodarstvo; Strojno-elektro-technicky časopis*, S 1235; *Vodohospodarsky časopis*.

— Université J. A. Comenius. Faculté des Sciences : **Acta Facultatis rerum naturalium Universitatis Comenianae (Botanica, Chimia, Mathematica, Physica, Zoologia).**

Brno. — Fakulta veterinarna : *Spisy fakulty veterinarni*, S 936.

— Moravskoslezské Akademie věd přirodnick : *Prace* (*Acta academiæ scientiarum naturalum Moravo Silesicæ*), A 201.

— Université Masaryk. Faculté de médecine : *Scripta medica*, S 358.

— Id. Faculté des sciences : *Publications* (*Spisy*), S 935.

— Vysokà škola zemědělskà (Faculté d'agriculture) : *Sbornik vysoké školy zemědělskéa lesnické Faculty v Brně* (*Acta universitatis agriculturæ et sylviculturæ*), S 126-127.

Praha. — Ceskoslovenska Akademie věd (Académie tchèque des sciences) : *Bulletin; Collection of czechoslovak chemical communications*, C 818; *Czechoslovak Journal of physics*, C 1477; *Czechoslovak mathematical Journal*, C 1478; *Rozpravy*, R 1450-1451-1452; *Vědeckà kniha*, V 48; *Verlag*.

— Id. Astronomical Institutes of Czechoslovakia : *Bulletin*, B 1746.
— Id. Geofysikàlni Ustav : *Bulletin séismique des stations séismologiques tchécoslovaques*, B 1915; *Geofysikalni Sbornik* (*Travaux géophysiques*).
— Id. Observatoire national : *Publikace*, P 1204.
— *Research in dairy and poultry industry in Czechoslovakia.*

Turquie.

ISTANBUL. — Teknik Universitesi : *Bülteni*, I 878.
— Université. Faculté des sciences : (*Revue*) *Istanbul üniversitesi fen fakültesi mecmuasi*, I 881-882-883.

Union des Républiques Soviétiques Socialistes.

ABASTUMANI. — Académie des sciences de Géorgie. Abastuman'skaia Astrofisitcheskaia Observatoria : *Bioulleten*, A 40.
ALMA ATA. — Académie des sciences du Kazatkhstan. Institut d'astrophysique : *Iszvestia astrofizitcheskogo Instituta; Journaly.*
BAKOU. — Académie des sciences d'Azerbaidjan : *Doklady; Izvestia*, I 946.
ERIVAN. — Académie arménienne des sciences : *Doklady*, A 655; *Izvestia* (*biologitcheskie i sel'skokhoziäistvennie nauk*, I 943; *Obchestvennie nauk*, I 944; *Seria fiziko-matematitcheskikh, estestvennikh i tekhnitcheskikh nauk*, I 945; *Seria khimitcheskikh, geologitcheskikh i geografitcheskikh nauk; Soobchenia bioura-kanskoi Observatorii*, S 800.
GORKI. — Gosoudarstvennyi Universitet imeni N. I. Lobatchevskogo : *Troudy Gor'kovskogo issledovatel'skogo fiziko-tekhnitcheskogo Instituta i radiofizitcheskogo fakulteta GGU* (*Outchenie Zapiski*).
KAZAN. — Université V. I. Oulianov-Lenine : *Outchenie zapiski Kazanskogo gosoudarstvennogo Ouniversiteta imeni V. I. Oulianova-Lenina* (*Botanika, Geologia, Ioubileinyi sbornik, Khimia, Matematika, Obtcheouniversitetskii sbornik, Sbornik rabot..., Troudy ioubileïnoï sessii*).
— Id. Astronomitcheskaia Observatoria im. V. P. Engel'gardta : *Outchenie zapiski* (*Bioulletini*), B 563.
KHARKOV. — Kharkovskii gosoudarstvennyi Universitet imeni H. M. Gorgoko. Observatoire astronomique : *Cirkular Astronomitcheskoi observatorii.*
KIEV. — Académie des sciences de l'Ukraine : *Avtomatika; Dopovidi*, D 413; *Oukrains'kii fizitchnii Journal; Oukrains'kii khimitcheskii Journal*, U 41; *Visnik*, V 281.
— Id. Institut boudivel'noï mekhaniki : *Prikladna mekhanika*, P 740.
— Id. Institut de biochimie : *Oukrains'kii biokhimitchnii Journal;* U 43.
— Id. Institut de botanique : *Flora U. R. S. S.; Oukrains' kii botanitchnii Journal*, B 1115.
— Id. Institut de microbiologie D. K. Zabolotnyi : *Mikrobiologitchnii Journal*, M 740.

— Id. Institut de physiologie O. O. Bogomolets : *Fiziologitchnii Journal*, F 342.
— Id. Institut des sciences géologiques : *Geologitchnii Journal; Troudy* (*Seria stratigrafii i paleontologii*).
— Id. Institut de zoologie : *Troudy*, T 723; *Troudy otdela sravnitel'noï morfologii; Zbornik pratsi zoologitchesnogo Muzeiou*.
— Id. Institut elektrosvarki E. O. Patona : *Avtomatitcheskaia Svarka*, A 2568.
— Id. Institut geologii poleznikh iskopremikh : [*Publications*].
— Id. Institut gornogo dela : [*Publications*]; *Sbornik troudov*.
— Id. Institut mathématique : *Oukrains'kii matematitcheskii Journal*, U 42.
— Id. Observatoire astronomique principal : *Izvestia glavnoï astronomitcheskoï Observatorii*.
— Id. Otdelenie tekhnitcheskikh nauk. Komissia po istorii tekhniki : [*Publications*].
— Université. Observatoire astronomique : *Troudy Kievskoï astronomitcheskoï Observatorii*, P 1206.

Leningrad. — Akademia sel'skokhoziaistvennykh nauk im. V. I. Lenina (Académie d'économie rurale) : *Doklady*, D 392.
— Académie des sciences de l'U. R. S. S. Voir Moscou.
— Gornyï Institut (Institut des mines) : *Kristallografia*.
— Université : *Vestnik Leningradskogo Ouniversiteta* (*Seria biologii; fiziki i khimii; geologii i geografii; matematiki, mekhaniki i astronomii*), V 193.
— Université Yvanova : *Outchenye Zapiski* (*Astronomitcheskaia Observatoria : seria matematitcheskikh nauk : Troudy astronomitcheskoï Observatorii*).

Lvov. — L'vovskiï gosoudarstvennyi Ouniversitet imeni Ivana Franko : *Dopovidi ta Povidemnennia; Fizitcheskiï Sbornik; Geografitcheskiï Sbornik; Naoutchnie raboty stoudentov* (*geolologitcheskogo Fakoulteta*); *Outchenie zapiski* (*naoukovi zapiski*) (*seria biologitcheskaia, fiyica-matematitcheskaia, geologitcheskaia, khimitcheskaia, mekhaniko-matematitcheskaia*); [*Publications*]; **Voprosy elementarnoï i vyscheï matematiki**; *Voprosy mineralogii osadotchnykh obrazovaniï*.
— Id. Astronomitcheskaïa Observatoria : *Cirkular*.
— Id. L'voskoe geologitcheskoe Obtchestvo : *Geologitcheskii Sbornik; Mineralogitcheskii Sbornik*.

Minsk. — Académie des sciences de Bielorussie : *Doklady; Izvestia* (*Seria fizikoteknitcheskikh nauk; biologitcheskikch nauk; obchtchestvennykh nauk*) (*Vestsi*); [*Publications*].
— Id. Institut biologii : *Bioulleteny;* [*Publications*].
— Id. Institut energetiki : *Troudy;* [*Publications*].
— Id. Institut fiziologii : **Troudy**; [*Publications*].
— Id. Institut geologitcheskikh nauk : [*Publications*].
— Id. Institut lesa : *Sbornik nautchnikh rabot*, I 510.
— Id. Institut melioratsii vodnogo khoziaistva : *Troudy*, I 512.
— Id. Institut physicotechnique : *Sbornik nautchnykh Troudov*.
— Id. Mouzeï Ianki Koupaly : *Bibliografia tvoraou Ianki Koupaly*.
— Ministerstvo sel' skogo khoziaïstva BSSR : *Koukourouza v BSSR*.

Moscou. — Académie d'économie rurale (Vsesoiouznoï ordena Lenina Akademii sel' skokhoziaystvennikh nauk imeni V. I. Lenina) : *Doklady*, D 392.

— Id. Vsesoiouznyï Institut rastenievodstva : *Troudy po prikladnoï botanike, genetike i selektsii.*

— Académie des sciences de l'U. R. S. S. : *Akoustitcheskii Journal,* A 665; *Astronomitcheskii Journal,* A 2326; *Biofizika; Biokhimia,* B 515; *Doklady,* D 389; *Fizika metallov i metallovedenie; Fiziologia Rastenii,* F 343; *Fiziologitcheskii Journal,* F 341; *Geokhimia; Izvestia* (*Otdelenie khimitcheskikh nauk,* I 950, *tekhnitcheskikh nauk,* I 952; *Seria biologitcheskaia,* I 953; *fizitcheskaia,* I 954; *geofizitcheskaia,* I 955; *geografitcheskaia,* I 956; *geologitcheskaia,* I 957; *matematitcheskaia,* I 959; *Journal analititcheskoi khimii,* Z 304; *Journal eksperimentalnoi i teoretitcheskoï fiziki,* Z 297; *Journal fizitcheskoi khimii,* Z 298; *Journal nautchnoi i prikladnoi fotografii i kinematografii; Journal neorganitcheskoi khimii; Journal obtchei biologii,* Z 302; *Journal obtchei khimii,* Z 303; *Journal prikladnoi khimii,* Z 304; *Journal tekhnitcheskoi fiziki,* Z 305; *Journal vyschei nervnoi deiatel'nosti imeni I. P. Pavlova,* Z 306; *Kolloidnyi Journal,* K 130; *Kristallografia; Matematitcheskii Sbornik,* M 210; *Mikrobiologia,* M 741; *Optika i spektroskopia; Ouspekhi fizitcheskikh nauk,* U 535; *Ouspekhi khimii,* U 536; *Ouspekhi matematicheskikh nauk,* U 537; *Ouspekhi sovremennoi biologii,* U 539; *Potchvovedenie,* P 479; *Pribory i tekhnika eksperimenta; Priroda,* P 754; *Radiotekhnika i elektronika; Referaty naoutchno-issledovatel'skikh rabot* (*Otdelenie biologticheskikh nauk*); *Sovetskaia etnografia,* S 868; *Teoria veroiatnosteï i ee primenenia; Vestnik* (*Nouvelle*), V 181; *Zoologitcheskii Journal,* Z 267; [*Publications*] (*naoutchno-popouliarnaia seria*).

— Id. Administration générale pour l'utilisation de l'énergie atomique (Glavnoe oupravlenie po ispol' zovaniou atomnoï energii) : *Atomnaia energia* et *Prilojenie* (*Annexe*).

— Id. Bureau astronomique : *Astronomitcheskii cirkuliar,* A 2324.

— Id. Conseil astronomique : *Peremennye zvezdy* (*Bioulleten'*), P 270.

— Id. Institut d'astronomie théorique : *Astronomitcheskii ejegodnik SSSR na* 1960; A 2325; *Bioulletenij instituta teoretitcheskoï astronomii,* B 567.

— Id. Institut d'automatique et télémécanique : *Avtomatika i telemekhanika,* A 2569.

— Id. Institut de mécanique : *Prikladnaia matematika i mekhanika,* P 741.

— Id. Institut d'histoire naturelle (Institout istorii estestvoznania) : [*Publications*].

— Id. Institut d'informations scientifiques : *Referativnyi Journal* (*Astronomia-geodezia; biologia; elektrotekhnika; fizika; geografia; geologia; khimia; machinostroenié; matematika; mekhanika; metallurgia*), R 233 à 240.

— Id. Institut paléontologique et des sciences géologiques : *Troudy paleontologitcheskogo Instituta,* T 734.

— Id. Observatoire astronomique de Crimée (Voir SIMIEZ).

— Id. Société mathématique : *Troudy Moskovskogo matematitcheskogo Obtchestva,* T 732.

— Id. Société panunioniste de botanique : *Botanitcheskii Journal,* B 1116.

— Id. Société panunioniste entomologique : *Revue d'entomologie de l'U. R. S. S.* (*Entomologitcheskoe obozrenie*).

— Id. Société panunioniste de géographie : *Izvestia vsesoiouznogo geografitcheskogo Obtchestva,* I 979.

— Id. Société panunioniste de minéralogie : *Zapiski vsesoiouznogo mineralogitcheskogo Obtchestva*, Z 25.

— Id. Société des naturalistes de Moscou : *Bioulleten' moskovskogo Obtchestva-ispytatelei prirody* (*Otdel biologitcheskii, geologitcheskii*, B 568-569).

— Académie des sciences médicales : *Vestnik Akademii meditsinskikh nauk SSSR*, V 180.

— Ministerstvo zdravookhranenia SSSR i RSFSZ (Ministère de la Santé publique) : *Sovetskaia meditsina*, S 874; *Sovetskoe zdravookhranenie*, S 887; *Khirourgia*, K 76.

— Id. Khirourgitcheskœ Obchestvo pirogova : *Vestnik Khirourgii.*

— Université : *Vestnik moskovskogo Universiteta* (*Seria biologii, potchvovedenia, geologii, geografii; Seria matematiki, mekhaniki, astronomii, fiziki, khimii*), V 197.

— Université M. L. Lomonosov. Institut astronomique Sternberg : [*Publications*]; *Soobchenia* (*Communications*), S 801; *Troudy gosoudarstvennogo astronomitcheskogo Instituta*, T 707.

NOVOSIBIRSK. — Filiale orientale de l'Académie des sciences de l'U. R. S. S. : *Izvestia Vostotchnykh filialov Akademii nauk SSSR.*

POULKOVO. — Académie des sciences de l'U. R. S. S. Glavnaia astronomitcheskaia Observatoria : *Izvestia*, I 962; *Katalog slabykh zvezd*, K 36; *Tablitsi refraktsii; Troudy*, T 706; [*Publications*].

RIGA. — Académie des sciences de Lettonie : *Latvijas PSR zinatnu akademijas izdevumu bibliografija; Latvijas PSR zinatnu akademijas Vestis* (*Izvestia*), L 88.

— Id. Institut de physique : *Troudy astronomitcheskogo sektora* (*Raksti*).

— Id. Institut des problèmes d'économie forestière : *Troudy Institouta lesokoziaistvennykh problem*, M 705.

SIMIEZ. — Krymskaia astrofizitcheskaia Observatoria : *Izvestia*, I 961.

SVERDLOVSK. — Académie des sciences de l'U. R. S. S. Filiale de l'Oural : *Fizika metallov i metallovedenie.*

TALLINN. — Académie des sciences de l'Esthonie : *Toimetised* (*Izvestia*) (*biologie, sciences sociales, chimiques et physico-mathématiques*), E 210.

TARTU. — Académie des sciences de l'Esthonie. Institut physique et astronomique : *Troudy instituta fiziki i astronomii.*

TASHKENT. — Académie des sciences de l'Uzbékistan. Tashkentskaia astronomitcheskaia Observatoria : *Cirkouliar*, A 2312; *Troudy*, T 737.

TBILISI (TIFLIS). — Académie des sciences de Géorgie : *Soobchenia* (*Communications*), S 789-799.

— Id. Institut de botanique : *Troudy Tbilisskogo botanitcheskogo Instituta*, T 738.

— Id. Institut de mathématiques A. M. Razmadze : *Troudy Tbilisskogo matematitcheskogo Institouta*, T 739.

— Id. Observatoire astrophysique d'Abazie : *Bioulletenij.*

VILNO. — Académie des sciences de Lithuanie. Centrine Biblioteka : *Leidiniu bibliografija.*

— Id. Institut de médecine expérimentale : *Troudy* (*Serie B : Fizica-matematika*), *Bibliografia knig i stateï.*

Yougoslavie.

Beograd. — Académie serbe des sciences (Srpska akademija nauk) : *Bulletin*, B 1434 (*classe des sciences médicales*), *Glas* (*Comptes rendus*), G 313 (*classes des sciences mathématiques et naturelles, des sciences médicales*); *Glasnik; Godišnjak* (*Annuaire*), G 358; *Klasitchni naoutchni* (*Institut mathématique*); *Posebna izdania* (*Monographie*) (*Classes des sciences mathématiques et naturelles, des sciences médicales, des sciences techniques, Institut de géographie, de mathématiques*); *Zbornik Radova* (*Recueil de travaux*), Z 33 à 36 (*Institut de géographie, de mathématiques*).

— Id. Institut mathématique : *Publications*, P 1151.

— Id. Id. Section d'astronomie théorique et appliquée : *Godišnjak ñaseg neba; Publications Astronomiques* (*Annuaire du ciel*).

— Id. Observatoire astronomique : *Bulletin*, B 1478.

— Id. Tsentralna Biblioteka : *Preglad Razmene* (*Acquisitions par échange*).

— Institute of nuclear sciences « Boris Kidrich » : *Bulletin*, B 1828.

— Société des mathématiciens et physiciens de la R. P. de Serbie : *Bulletin* (*Vesnik*), V 177.

— Université. Faculté d'électrotechnique : *Publicacije elektrotehničkog Fakulteta* (*Serija matematika i fizika*).

— Id. Institut des Constructions mécaniques : *Zbornik machinskog Fakulteta* (*Publications de la Faculté des Ingénieurs*).

Ljubljana. — Geoloski zavod L. R. Slovenije (Institut de recherches géologiques) : *Geologija Razprave in poročila* (*Traités et rapports*), G 193.

— Slovenska Akademija znanosti in umetnosti. Razred za matematicne, fizikalne in technicne vede (classe III) : *Razprave* (*Dissertations*), S 666.

— Id. Razred za privodoslovne in medicinske vede (classe IV). Institut za geografijo : *Geografski zbornik* (*Acta geographica*), G 131.

Ohrid. — Université de Skopje. Faculté de philosophie. Station hydrobiologique : *Recueil de travaux*.

Sarajevo. — Institut za Ribarstvo N. R. Bosne i Khersegovine (Piscicultural Institute of Sarajevo) : *Acta ichthyologica Bosniæ et Hercegovinæ*.

Skopje. — Université. Faculté de philosophie. Section des sciences naturelles : *Annuaire* (*Godichen zbornik*), F 275.

Zagreb. — Conseil des Académies de la R. P. F. Yougoslavie : *Bulletin scientifique*, C 1123.

— Društvo geodeta NRH (Institut pour les recherches géologiques de la République populaire de Croatie et de la Société géologique croate) : *Geološki Vjesnik Zavod za geoloska istràzivanja N. R. Hrvatskei Hrvatskog geološkog društva*, G 205.

— Društvo matematičara i fizičara N. R. Hrvatske (Societas mathematicorum et physicorum croatiæ) : *Glasnik* (*Periodicum mathematico-physicum et astronomicum*), G 323.

— Hrvatsko kemijsko društvo (Croatian chemical Society) : *Croatica chemica acta* (*Arhiv za kemiju*), A 2078.

— Hrvatsko prirodoslovno društvo (Societas scientiarium naturalium croatica) : *Glasnik* (*Periodicum mathematico-physicum et astronomicum*), G 323.

ASIE.

Ceylan.

COLOMBO. — University of Ceylon : *Ceylon Journal of science* (*B. Zoology*), C 483.

Chine.

PEKING. — Academia Sinica : *Science Record; Scientia sinica*, S 311.

— Chinese chemical Society : *Journal*, puis *Acta chimica sinica.*

— National Library of Peking : *Acta botanica sinica; Acta chimica sinica; Acta mathematica sinica; Acta paleontologica sinica; Acta pedologica sinica; Acta physica sinica; Acta physiologica sinica; Acta phytotaxonomica sinica; Acta zoologica sinica.*

TAIPEI (FORMOSE). — Chinese association for the advancement of science : *Bulletin*, B 1782.

Inde.

AGRA. — Academy of Zoology : *The Annals of Zoology*, A 1401.

— University : *Journal of Research*, A 554.

ALLAHABAD. — University mathematical Association : *The Bulletin.*

BANGALORE. — Indian Academy of sciences : *Proceedings*, P 828-829.

CALCUTTA. — Geological Survey of India : *Records*, R 203.

— The Society of experimental medical sciences : **Journal of experimental medical Sciences.**

— University. Association of applied Physicists : *Journal.*

HOSHIARPUR. — Panjab University : *Research Bulletin*, R 439.

NEW-DELHI. — National Institute of science of India : *Proceedings*, P 865.

Israël.

KEFAR-MALAL. — Independant biological Laboratories : *Bulletin*, B 1818.

RAMAT GAN. — Bar Ilan University. Department of Mathematics : *Publications.*

Japon.

FUKUOKA. — Kyushu University : **Catalogue.**

— Id. Faculty of Engineering : *Memoirs*, M 518.

— Id. Faculty of Science : *Memoirs* (Serie A : *Mathematics;* Serie B : *Physics;* Serie D : *Geology*), M 521-522.

— Id. Research Institute for applied Mechanics : *Reports*, R 420.

— Research Association of statistical sciences : *Bulletin of mathematical Statistics*, B 1723.

HIROSHIMA. — University : *Journal of Science* (Série A), J 502.

KANAZAWA. — University : *The Science Reports*.

KAWASAKI-SHI. — Geological Survey of Japan : *Bulletin*, B 1811; *Reports*, G 176.

KOBE. — University. Faculty of Engineering : *Memoirs*.

KUMAMOTO. — University. Faculty of Science : *Kumamoto Journal of Science* (Series A : *Mathematics, Physics and Chemistry*, K 238; Série B : *Geology*, K 239).

KYOTO. — Technical University. Faculty of industrial arts : *Memoirs* (*Science and technology*).

— University. Abuyama seismological Observatory : *Seismological Bulletin*.

— Id. College of Science : *Memoirs*, M 510-511.

— Id. Id. Physico-chemical Society of Japan : *The Review of physical Chemistry of Japan*, R 503.

— Id. Disaster prevention Research Institute : *Bulletins*, D 335.

— Id. Engineering Research Institute : *Technical Reports*, T 82.

— Id. Faculty of Engineering : *Memoirs*, M 517.

— Id. Faculty of Science : *Journal*.

— Id. Institute for chemical Research : *Bulletin*.

MAEBASHI. — Gunma University. School of medicine : *The Gunma Journal of medical Sciences*, G 494.

NAGOYA. — University. Faculty of Science. Mathematical Institute : *Nagoya mathematical Journal*, N 45.

— Id. Medical School : *Nagoya medical Journal*, N 46.

OKAYAMA. — University. Department of mathematics : *Mathematical Journal*, M 235.

— Id. Faculty of sciences. Research Laboratory : *Reports of the research Laboratory for surface science*.

OSAKA. — Kinki University. Society for the Research of theoretical Chemistry : *Science Reports*.

— University. Department of Mathematics : *Osaka mathematical Journal*, O 289.

— Id. Faculty of Engineering : *Technology Reports of the Osaka University*, T 105.

— Id. Faculty of Science : *Annual Report of scientific Works*, A 1483.

— Id. Institute of Polytechnics : *Journal*, J 640-642-643.

SAPPORO. — Hokkaidô University. Faculty of Engineering : *Memoirs*, M 516.

— Id. Faculty of Science : *Journal*, J 597-599.

SENDAI. — Tohoku University. Biological Institute. The Mt Hakkoda botanical Laboratory : *Ecological Review*.

— Id. Faculty of Engineering : *The technology Reports of the Tohoku University*, T 106.

— Id. Faculty of Science : *Science Reports of the Tohoku University* (1rst Series : *Physics, Chemistry, Astronomy*, S 293; 2d Series : *Geology*, S 294; 3th Series : *Mineralogy, Petrology, Economic geology;* 4th Series : *Biology*, S 295; 6th Series : *Tohoku mathematical Journal*, T 394).

— Id. Institute of Geology and Paleontology : *Contributions*, C 1209.

— Id. Research Institutes : *Science Reports* (Series A : *Physics, Chemistry and Metallurgy*), S 288.

SHIZUOKA. — University : *Reports.*

TOKYO. — Association of the Research Institutes for tuberculosis of national Universities in Japan : *The Japanese Journal of tuberculosis*, J 132.

— Astronomical Society of Japan : *Publications*, P 1179.

— Institute of electrical Engineers of Japan (Denki Gakkai) : *The Journal*, J 633; *Electrotechnical Journal of Japan*, E 306.

— Japan Academy : *Proceedings*, P 847.

— Mathematical Society of Japan : *Journal*, J 684.

— National Institute of Health of Japan : *Japanese Journal of medical Science and Biology*, J 127.

— Natural Science Museum : *Bulletin* (*Natural science and Museums*).

— Ochanomizu University : *Natural science Report*, N 201.

— St Paul's University (Rikkyô Daigaku) : *Commentarii mathematici Universitatis Sancti Pauli* (*Rikkyö Daigaku Sugaku Zassi*), C 901.

— Science Council of Japan : *Japanese Journal of Zoology*, J 135.

— Tokyo University of Education : *Science report of the Tokyo Kyoiku Daigaku* (Section C : *Geology, Mineralogy and Geography*), S 297-298.

— Id. Institute of optical Research : *Reports* (*Science of Light*), S 284.

— Union of Japanese Scientists and Engineers : *Reports of Statistical application Research*, R 414.

— University of Tokyo. College of general education : *Scientific papers*, S 320.

— Id. Eearthquake Research Institute : *Bulletin*, B 1792.

— Id. Faculty of Engineering : *Journal*, J 592.

— Id. Faculty of Science : *Journal* (*Sections I, II, III, IV*), J 601 à 604.

— Id. Institute for infections diseases : *The Japanese Journal of experimental Medicine*, J 122.

— University. Tokyo Astronomical Observatory : *Annals*, A 1397; *Bulletin of Solar phenomena*, B 1724; *Reprint*, T 397; *Tokyo astronomical Bulletin*, T 396.

— Waseda University. The Casting Research Laboratory : *Reports*, R 415.

— Id. School of Science and Engineering : *Memoirs*, M 615A; *Bulletin of Science and engineering Research Laboratory.*

TSU CITY. — Prefectural University of Mie. Faculty of Fisheries : *Journal* J 593; *Report.*

— Id. School of Medicine : *Mie medical Journal* (*The Journal of Mie medical College*), M 732.

YOKOHAMA. — Municipal University. Faculty of Arts and Science. Department of mathematics : *The Yokohama mathematical Journal*, Y 79.

— National University. School of Medicine : *Yokohama medical Bulletin*, Y 80.
YOKOSUKA. — Tokyo University of Fisheries : *Journal*, J 780; *Report*.

Liban.

KSARA. — Observatoire : *Annales seismologique*, A 1215.
— Id. Service de climatologie : *Bulletin climatologique mensuel*, S 465.

Viêt-Nam.

SAÏGON. — Centre national de recherches scientifiques et techniques : *Archives géologiques du Viêt-Nam*.
— Direction des Études du Sous-Sol : *Carte géologique de l'Indochine*.
— Météorologie du Viêt-Nam : *Résumé mensuel du temps*.

AFRIQUE.

Afrique Équatoriale française.

BRAZZAVILLE. — Direction des mines et de la géologie de l'A. E. F. : *Bulletin; Carte géologique de reconnaissance*.
— Institut d'études centrafricaines : *Bulletin*.

Afrique Occidentale française.

DAKAR. — Gouvernement général de l'A. O. F. Direction fédérale des mines et de la géologie : *Bulletin*.
— Id. Service géologique : *Carte géologique de reconnaissance. Rapport annuel* (S 307^{A}).
— Institut français d'Afrique Noire : *Bulletin; Icones Plantarum Africanarum; Initiations Africaines; Mémoires*.
SAINT-LOUIS. — Institut français d'Afrique Noire : *Études sénégalaises*.

Départements de l'Algérie.

ALGER. — Institut Pasteur d'Algérie : *Archives* (A 2116^{3}).
— Université : *Publications scientifiques* (A. *Mathématiques*, B. *Physiques*).

British East African.

DODOMA (TANGANYIKA). — Geological Survey Department : *Annual Report*, T 31; *Bulletin*, T 32; [*Cartes géologiques*]; *Records*.

NAIROBI. — East African meteorological Department : *Annual Report; Summary of meteorological Observations* (*Kenya, Tanganika, Uganda, Zanzibar*), S 1363.

British West African.

LAGOS (NIGERIA). — British West African meteorological Services : *Annual summary of observations; Meteorological Report* (*Nigeria, Sierra Leone and the Gambia*).

— Id. Federation of Nigeria : *Monthly Weather report*, N 492.

— Id. Federation of Sierra Leone and the Gambia : *Monthly Weather report*, S 550.

— Id. Gold Coast meteorological Department : *Note.*

— Geological Survey Department : **Annual Report.**

Cameroun.

DOUALA. — Institut français d'Afrique Noire. Centre du Cameroun : *Études camerounaises.*

Congo belge.

BUKAVU. — Institut pour la recherche scientifique en Afrique centrale : *Folia scientifica Africæ centralis*, F 400.

LÉOPOLDVILLE. — Service géologique du Congo belge et du Ruanda-Urundi : *Bulletin*, B 1655.

Égypte.

CAIRO. — Institut d'Égypte : *Bulletin*, B 1460.

Ghana.

ACCRA. — Meteorological Department : *Monthly summary of Rainfall; Monthly Weather report*, G 370.

Madagascar.

TANANARIVE. — Direction des mines et de la géologie : *Annales géologiques du Service des Mines*, (A 1101[A]).

— Service géologique : *Carte hydrologique du sud de Madagascar; Travaux du bureau géologique.*

Maroc.

CASABLANCA. — *Maroc médical.*
RABAT. — Institut scientifique chérifien. Service de physique du globe et de météorologie : *Annales.*
— Société des sciences naturelles et physiques du Maroc : *Bulletin; Mémoires; Travaux de la Section de Pédologie; Travaux de l'Institut scientifique chérifien* (*Serie botanique*); *Variétés scientifiques.*

Tunisie.

ARIANA. — Service botanique et agronomique de Tunisie : *Annales;* [*Publications*].
TUNIS. — Institut Pasteur : *Archives.*

Union of South African.

BLŒMFONTEIN. — National Museum : *Annual Report.*
CAPE OF GOOD HOPE. — Royal Observatory : *Report of H. M. Astronomer at the Cape of Good Hope to the Secretary of the Amiralty,* R 343.
JOHANNESBURG. — Anglo-american corporation of South Africa limited : *Optima,* O 203.
— Transvaal and Orange free State-Chamber of Mines : *The mining Survey.*

AMÉRIQUE.

Argentine.

BUENOS-AIRES. — Comisión nacional de la energia atómica : *Publicaciones* (*Séries fisica, miscelanea*), P 1103-1104.
— Instituto geogràfico Militar : *Atlas; Reseña Historica.*
— Ministerio de agricultura y ganaderia. Direccion general de investigaciones agricolas : *Revista de investigaciones agricolas,* R 665.
— Ministerio de education de la Nacion. Direccion general de cultura : *Boletin bibliografico nacional,* B 740.
— Id. Museo argentino de ciencias naturales « Bernardino Rivadavia ». Instituto nacional de investigacion de la ciencias naturales : *Revista,* R 804 à 806.
— Sociedad cientifica argentina : *Anales,* A 1079.
— Universidad. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales : *Contribuciones Cientificas, Quimica.*
CORDOBA. — Academia Nacional de Ciencias : *Boletin,* B 771.
LA PLATA. — Universidad nacional. Facultad de ciencias fisico-matematicas : *Publicaciones especiales* (*Revista*).

San Juan. — Universidad nacional de Cuyo. Facultad de Ingeniera y ciencias exactas, fisicas y naturales : *Acta Cuyana de ingenieria*, A 244.

Brésil.

Belo-Horizonte. — Universidade rural do Estado de Minas Gerais. Escola superior de veterinaria : *Arquivos.*

Pôrto Alegre. — Museu Rio-Grandense de Ciencias Naturais : **Iheringia (Zoologia).**

Rio-de-Janeiro. — Academia brasileira de Ciencias : *Anais*, A 997.

— Laboratorio bromatologico : *Arquivos de Bromatologia.*

Sao Paulo. — Universidade : Faculdade de higiene e saúde pública : *Arquivos*, A 2159.

— Id. Faculdade de Medicina Veterinaria : *Revista*, R 573.

Canada.

Montréal. — Association canadienne française pour l'avancement des sciences : *Annales de l'A.C.F.A.S.*, A 1207.

— Université : *Annuaire général*, U 296.

— Id. Institut de Botanique : *Contributions*, C 1188.

Ottawa. — Canadian Patent Office : *Record and Register of Copyrights and Trade Marks* (*La gazette du Bureau des Brevets et Registres des droits d'auteur*), C 213.

— Dominion Observatory : *Contributions*, C 1205; *Publications*, P 1184.

— National Museum of Canada : *Bulletin* (*Biological Series*), N 156.

Toronto. — Royal Canadian Institute : *Transactions*, T 576.

Victoria. — Dominion astrophysical Observatory : *Contributions*, C 1204; *Publications*, P 1183.

Chili.

Conceptión. — Sociedad de Biologia : *Boletin*, B 817.

Santiago. — Universidad. Facultad de filosófia y educacion : *Investigaciones zoologicas Chilenas*, I 782.

— Id. Facultad de medicina. Instituto de biologia « Juan Noe » : *Trabajos* (*Biologicas*), B 516.

Valparaiso. — Sociedad medica : *Revista medica de Valparaiso*, R 902.

Colombie.

Barranquilla. — Universidad del Atlantico : *Studia.*

Bogota. — Academia colombiana de ciencias exactas, fisicas y naturales : *Revista*, R 666.

— Instituto geofisico de los Andes colombianos : *Boletin* (A : *Sismologia;* C. *Geologia*).

— Ministerio de agricultura. Departamento de Investigacion Agropecuaria : **D.I.A.**
— Id. Oficina de Investigaciones especiales : **Boletin de divulgation; Boletin tecnico.**

Cuba.

La Habana. — Instituto del Radium : *Archivos Cubanos de cancerologia*, A 1999.
— Sociedad cubana de ciencias fisicas y matematicas : *Revista*, R 720.
— Universidad : *Universidad de La Habana*, U 235.
— Id. Comision de extension universitaria. Departamento de informacion, publicaciones e intercambio cultural : *Vida universitaria*, V 233.
— *Kuba, Revista de medicina tropical y parasitologia*, K 226.

États-Unis.

Albany. — University of the State of New York. N. Y. State Museum and Science Service : *Bulletin*, B 1864.
Baltimore. — American chemical Society : Voir Easton.
— Johns Hopkins University : *American Journal of Mathematics*, A 860.
Berkeley. — University of California : *Publications in Botany*, U 345; *in Geography; in Zoology*, U 366.
— Id. Lick Observatory : Voir Mount Hamilton.
— Id. Radiation Laboratory : *Publications.*
Boston. — American Academy of arts and sciences : *Memoirs; Proceedings*, P 786.
Cambridge. — Harvard College. Museum of comparative Zoology : *Annual Report*, A 1514; *Breviora*, B 1154; *Bulletin*, B 1852.
— Harvard College Observatory : *Annals; Annual Report*, A 1510; *Harvard Reprint*, H 81-82.
— History of science Society : *Isis*, I 847.
— **Atoms for Peace Awards.**
Canoga Park. — *Atomics international.*
Charlottesville. — University of Virginia : *Publications of the Leander Mc Cormick Observatory*, P 1191.
Chicago. — Field Museum of Natural History : *Publications* (*Botanical Series*).
— Natural History Museum : *Annual Report*, C 570; *Fieldiana* (*Anthropology*, F 222; *Botany*, F 223; *Geology*, F 224; *Zoology*, F 227).
— University : *The astrophysical Journal*, A 2333.
— *Bulletin of the atomic scientists*, B 1749.
— *ETC. A Review of general Semantics*, E 618.
— *Polish medical history and science : Bulletin.*
Easton. — American chemical Society : *Chemical abstracts*, C 516; *Journal*, J 529; *The Journal of organic chemistry* (Baltimore), J 468.
— American Society of mechanical Engineers : *Applied mechanics Rewiews*, A 1718.
Gainesville. — University of Florida : *Bulletin of the Florida State Museum* (*Biological sciences*).

GENEVA. — Cornell University. N. Y. State agricultural experimental Station : *Annual Report*, N 407; *Bulletin*, N 408.

LANCASTER. — American mathematical Society : Voir PROVIDENCE.

— American physical Society : *The Physical Review*, P 403.

LEMONT (ILLINOIS). — Argonne National Laboratory : [*Publications*].

LOS ALAMOS. — University of California. Los Alamos scientific Laboratory : *Report*.

MADISON. — Wisconsin Academy of Sciences, Arts and Letters : *Transactions*, T 597.

MORGANTOWN. — West Virginia University. Southern Appalachian botanical Club. *Castanea (Journal)*, C 303.

MOUNT HAMILTON. — University of California. Lick Observatory : *Bulletin*, L 229; *Contributions*, C 1212.

NEW BRUNSWICK. — Rutgers University. Institute of Microbiology : **Collected Reprints.**

NEW HAVEN. — American astronomical Society : *The astronomical Journal*, A 2317.

— Yale University. The Connecticut Academy of Arts and sciences : *Memoirs*, M 530; *Transactions*, T 519.

NEW ORLEANS. — Tulane University of Louisiana : *Tulane Studies in Zoology*, T 763.

NEW YORK. — Academy of Sciences : *Annals*, A 1388; *Transactions*, T 570.

— American mathematical Society : Voir PROVIDENCE.

— American physical Society : Voir LANCASTER.

— American Society of mechanical Engineers : Voir EASTON.

— The Pacific science council secretariat. International Geophysical Year : Voir HONOLULU (Hawaï).

— Wenner-Gren foundation for anthropological research : *Report on the Foundation's activities for the year*, R 106; *Viking Fund Publications in Anthropology*, V 264.

— *Industro. Transitor Corporation.*

— *Mc Graw Hill overseas Book News*, M 34.

— *The Wiley Bulletin*, W 221.

OAK RIDGE. — National Laboratory : [*Publications*].

— U. S. atomic energy Commission : *Engineering materials list; Nuclear power reactors; Research and development Report.*

— Id. Technical Information service : *Nuclear Science abstracts*, N 740; [*Publications*], U 159.

OMAHA. — The Nebraska Academy of Sciences : *Proceedings (of the annual meeting)*.

PHILADELPHIA. — Academy of natural sciences : *Notulae naturae*, N 665; *Proceedings*, P 783.

— American philosophical Society : *Memoirs*, M 496; *Proceedings*, P 792; *Transactions*, T 504.

PROVIDENCE. — American mathematical Society : *Colloquium Publications*, A 907; *Mathematical Reviews*, M 236; *Transactions*, T 501.

READING. — *Addison-Wesley News Letter.*

SAN FRANCISCO. — California Academy of Sciences : *Proceedings*, P 807.

STANFORD. — University : *Publications*, S 1005 et 1007.

— Id. Natural history Museum : *Contributions from the Dudley Herbarium*, C 1206; *Microentomology*, M 717.

TROY. — Rensselaer polytechnic Institute : *Rensselaer Report*, R 306.

UPTON. — Brookhaven national Laboratory : *Quarterly Progress Report* [*Publications*].

WASHINGTON. — American chemical Society : Voir EASTON.

— Atomic energy Commission : [*Publications*], U 159.

— Carnegie Institution. Department of terrestrial Magnetism : *Annual Report of the Director*, C 276; *List of publications*, C 277; *Publications*.

— Department of Agriculture : *Circular*, U 173; *Production Research Report; Publications*.

— Id. Agricultural Marketing Service : *The agricultural situation*, A 587.

— Id. Foreign agricultural service : *Technical Bulletin*, U 185.

— Id. Soil Conservation service : *Soil Conservation*, S 779; *Soil Survey*, S 785.

— Department of Commerce. National Bureau of Standards : *Circular*, N 121.

— Id. Office of Technical Services : *Technical Memorandum; Reports* [*Unclassified*].

— Id. Weather Bureau : *Monthly Weather Review*, M 1236.

— Department of the Interior. Geological Survey : *Bulletin*, G 164; *Professional Papers*, G 184; *Water Supply Paper*, G 185.

— National Academy of Sciences : *Proceedings*, P 863.

— Id. National Research Council : *News Report*, N 97.

— National science Foundation : *List of international and foreign scientific and technical meetings*, L 272.

— U. S. Naval Observatory : *Circular*, U 208.

— Id. Nautical Almanac Office : *The american ephemeris and nautical Almanac*, A 804.

— Smithsonian Institution : *Annual Report of the Board of Regents; Smithsonian miscellaneous Collections*, S 698.

— Id. Astrophysical Observatory : *Smithsonian Contributions to Astrophysics*.

— Id. U. S. National Museum : *Annual Report*, U 205; *Bulletin*, U 206; *Proceedings*, P 910.

WOODBURY (N. J.). — *Management's Documation Preview*.

YONKERS. — Boyce Thompson Institute for plant research : *Contributions*, C 1192.

Iles Falkland.

ILES FALKLAND. — Falkland Islands Dependencies Survey : *Scientific Reports*.

Pérou.

LIMA. — Academia nacional de ciencias exactas, fisicas y naturales : *Actas*, A 412.

— Institut français d'études andines : *Travaux*.

— Sociedad nacional de mineria y petroleo : *Boletin*, B 832.

Uruguay.

MONTEVIDEO. — Facultad de ingenieria y agrimensura. Instituto de matematica y estadistica : *Publicaciones*, P 1115.
— Fundacion procardias : *Sistole*, S 591.

Vénézuéla.

CARACAS. — Asociacion venezolana para el avance de la ciencia : *Acta cientifica venezolana*, A 241.
— Colegio de ingenieros de Venezuela : *Congreso venezoleno de ingeniera; Revista*, R 785.
— Instituto nacional de nutricion : *Archivos venezolanos de nutricion*, A 2035.
— Museo de ciencias naturales : *Boletin.*
— Sociedad Latino-Americana de Anatomia Patologica : *Revista latino-americana de anatomia patologica.*
MARACAÏBO. — Universidad del Zulia : *La Universidad del Zulia, (Segunda Epoca)*, R 734.
— Id. Sociedad Medico-Quirurgica del Zulia : *Revista.*

OCÉANIE.

Australie.

ADÉLAÏDE. — University : *The australian Journal of experimental Biology and medical science*, A 2477.
BRISBANE. — University of Queensland : *Papers (Department of Botany, of Chemistry, of Geology)*, U 463, 464, 465.
MELBOURNE. — National Museum of Victoria : *Memoirs*, M 538.
SYDNEY. — Royal Society of New South Wales : *Journal and Proceedings*, J 232.

Hawaï.

HONOLULU. — Pacific science Association : *Information Bulletin*, P 32.
— Pacific science Council. Committee for the International Geophysical Year : *Bulletin.*

Indonésie.

DJAKARTA (BATAVIA). — Kementerian Perhubungan. Lembaga Meteorologi dan

Geofisik (Meteorological and geophysical Institut) : *Meteorological Data of Indonesian aerodromes; Seismological Bulletin*, S 406; *Verhandelingen*, K 59. — *Penjelidikan lant di Indonesia* (*Marine research in Indonesia*).

Philippines.

QUEZON CITY. — National Research Council of Philippines. Pacific Science Association : *Proceedings of the eight Congress.*



FIN DU TOME DEUX CENT QUARANTE SIXIÈME.

COMPTES RENDUS

DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

TABLES DU TOME 246.

JANVIER — JUIN 1958.

I. — PARTIE SCIENTIFIQUE.

HISTOIRE DES SCIENCES.

I. — MATHÉMATIQUES PURES ET APPLIQUÉES.

Logique mathématique.

Théorie des Ensembles.

Arithmétique.

Théorie des nombres.

Géométrie.

Analyse appliquée.

Calcul des probabilités.

Statistique mathématique.

II. — MÉCANIQUE PURE ET APPLIQUÉE.

Mécanique.

Résistance des matériaux.

IV. — GÉOGRAPHIE ET NAVIGATION.

Géographie.

Géophysique.

V. — (A). PHYSIQUE MATHÉMATIQUE ET PHYSIQUE THÉORIQUE.

Physique mathématique.

Physique théorique.

V. — (B). PHYSIQUE PURE ET APPLIQUÉE.

Métrologie.

Électricité.

Optique.

Physique des solides.

VI. — CHIMIE PHYSIQUE, CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE, CHIMIE BIOLOGIQUE.

Chimie physique.

VII. — GÉOLOGIE. MINÉRALOGIE, PHYSIQUE DU GLOBE, PALÉONTOLOGIE.

Géologie.

Minéralogie.

VIII. — BOTANIQUE, BIOLOGIE VÉGÉTALE, GÉNÉTIQUE.

Botanique.

Taxinomie végétale.

Morphologie végétale.

Physiologie végétale.

Biologie végétale.

IX. — ZOOLOGIE, BIOLOGIE ANIMALE. GÉNÉTIQUE.

Zoologie.

Biologie.

Génétique.

X. — BIOPHYSIQUE ET BIOCHIMIE, TOXICOLOGIE ET PHARMACOLOGIE, MICROBIOLOGIE, IMMUNOLOGIE.

Biophysique.

Biochimie.

Microbiologie.

Immunologie.

XI. — ÉCONOMIE RURALE ET ART VÉTÉRINAIRE.

Économie rurale.

Chimie biologique.

XII. — PATHOLOGIE ET MÉDECINE.

Pathologie.

Médecine.

II. — PARTIE ACADÉMIQUE.

Comités.

Congrès.

Ouvrages.

Présentations, Désignations.

Prix et Bourses.

Solennités scientifiques.



III. — AUTEURS.

B

H

I

U

V

GAUTHIER-VILLARS,

ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

Paris. — Quai des Grands-Augustins 55.

157103-60